HEINR. BILTZ u. WILH. BILTZ

Übungsbeispiele

aus der

unorgan. Experimentalchemie

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig

Die Grundzüge der chemischen Didaktik

Eine Studie

über das Studium der Chemie und den Laboratoriumsunterricht

(... im

II. 7 ... bungen

... el:

„Die Ap ... lie Einrichtung vollständ ... und 11 Tafeln.

Beide in ... allein ℳ 20.—.

De ... ler **Praxis für die Prax** ... besprochen zu werden. ... hemie, welche, wenn au ... en. Im Gegensatz zu ... getroffen, dass die Gebi ... n Chemie und diejenige ... delt sind. Verfasser ha ... zu besprechen, welche t ... gegen die Prozesse un ... , mit sachlicher Kürze be ... gen" behandelt in drei A ... se. Das Lehrmaterial ... er Grundsätze angeordn... ...eilen bei den Praktikanten herauszubilden. Das Buch ist im modernen, die physikalisch-chemischen Gesetze zugrunde legenden Sinne abgefasst.

Der natürliche Zweck der Ausbildung der Studierenden der Chemie wird ja stets deren Vorbereitung für die Technik sein. Demgemäss ist auch die Auswahl der Laboratoriumsarbeiten so getroffen, dass sie auf technischer Grundlage das umfassende Band der wissenschaftlichen Beziehungen scharf kennzeichnen und die führende Stellung der reinen Forschungsmethoden erkennen lassen. Der Verfasser hat es sich zur Aufgabe gemacht, die jungen Chemiker für die Praxis vorzubereiten.

(Zeitschr. f. öff. Chemie, VIII. Jahrg. H. 20.)

ÜBUNGSBEISPIELE

AUS DER

UNORGANISCHEN

EXPERIMENTALCHEMIE

VON

HEINRICH BILTZ UND WILHELM BILTZ

MIT 26 TEXTFIGUREN

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1907

Vorwort

Das vorliegende Buch ist als Hilfsmittel für diejenigen bestimmt, die sich auf Grund vorwiegend präparativer Versuche ein weitergehendes Verständnis der unorganischen Chemie zu erwerben wünschen, als durch die chemische Analyse allein vermittelt wird. Wohl in den meisten chemischen Laboratorien der Hochschulen ist die Notwendigkeit der Ergänzung des analytischen Praktikums in der angedeuteten Weise erkannt worden, oder es besteht aus der Zeit der Klassizität des chemischen Unterrichts ein derartiger Brauch noch fort. Gegenwärtig wird auch für den Studiengang derjenigen, die Chemie im Nebenfache treiben, mehr und mehr eine Ausbildung in der hier eingeschlagenen Richtung erstrebt. Die Auswahl an geeigneten Versuchen zu treffen, sollen die von uns in einer Reihe von Jahren durchgearbeiteten Vorschriften erleichtern.

Der experimentelle Teil des Buches ist in verhältnismässig breiter Ausführlichkeit gegeben; wir sind der Meinung, dass die Übermittlung genauer Arbeitsvorschriften, die den Erfolg in der verfügbaren, meist kurzen Zeit sichern helfen, der Selbständigkeit des Arbeitenden keine pedantischen Schranken setzt. Dem Ungeübten bietet erfahrungsgemäss die Ausführung der Versuche selbst, die Anpassung der Arbeitsvorschriften an die örtlichen Verhältnisse, die Modifizierung und Ergänzung des Gebotenen reichlich Gelegenheit zur Betätigung von Geschicklichkeit und Erfindungsgabe; und andere, die etwa ein Präparat als Ausgangsmaterial darzustellen wünschen, werden eine Entlastung von technischen Schwierigkeiten zu schätzen wissen.

Zum Studium der einschlägigen theoretischen Verhältnisse sollen die eingestreuten allgemeinen Abschnitte und die Hinweise auf die Originalliteratur und die Lehrbücher der unorganischen und physikalischen Chemie die Hand bieten.

In der Anordnung des Stoffes sind wir von der heute meist üblichen Disposition nach Elementen abgewichen. Wir haben eine Einteilung nach Verbindungstypen gewählt und damit auf den älteren Gebrauch in der chemischen Literatur zurückgegriffen. Unter den

früheren Autoren hat Thénard die aus dem Mannigfaltigkeitsbegriffe hergeleitete und dem abstrakter Denkenden zunächst näher liegende, ursprüngliche Einteilung nach Verbindungen am konsequentesten durchgeführt: „la méthode, que j'ai constamment suivie, consiste à procéder du simple au composé, du connu à l'inconnu, à réunir dans un même groupe tous les corps analogues, et à les étudier d'abord d'une manière générale et ensuite d'une manière particulière“ [1]). Gegen diese Disposition wandte sich Gmelin 1817 in seinem Handbuche, ordnete die zu behandelnden Verbindungen nach Elementen und schuf damit die Einteilung, die für fast alle Nachfolger vorbildlich geworden ist. Auch heute noch sind die Gründe Gmelins [2]), gegen die ältere Art zu disponieren, für ein Anfängerlehrbuch ausschlaggebend: jene Methode zerreisse zu sehr die Verbindungen der einzelnen Metalle und gäbe von ihnen kein deutliches, zusammenhängendes Bild. Da wir uns mit der vorliegenden Schrift an solche wenden, die bereits über die Anfangsgründe hinausgekommen sind, so schien es uns nicht zu gewagt, mit den „Übungsbeispielen“ einen Versuch im Kleinen zu machen, wie sich wohl die gegenwärtige unorganische Chemie in den alten Rahmen einfügen würde. Es scheint, als ob sich dabei ausser dem alten Vorzuge der Übersichtlichkeit über gemeinsame Darstellung und Eigenschaften analoger Stoffe die Möglichkeit einer besonders innigen Verquickung von Experimentalchemie und theoretischer Chemie ergeben würde, die ja ebenfalls von „Ein- zu Mehrkomponentensystemen“ fortschreitet. In neuester Zeit finden sich bereits einige Anklänge an die ursprüngliche Gewohnheit der chemischen Literaten: so in dem zweiten Teile der modernen Chemie von W. Ramsay, ferner in der Einteilung, die A. Werner und P. Pfeiffer ihren Referaten über unorganische Chemie in R. Meyers Jahrbuche der Chemie zugrunde legten, und in A. Werners Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Unsere Systematik ist unabhängig davon im Anschlusse an eine Einteilung entstanden, die der eine von uns einer Vorlesung über komplexe Verbindungen in Göttingen 1903/4 zugrunde legte.

Da durch die Disposition Präparate getrennt werden, die sich insofern aneinander anschliessen, als das eine für das zweite das Ausgangsmaterial bildet, sind unter der Bezeichnung „Anschlusspräparat“ regelmässig Verweise auf solche anschliessenden Präparate gegeben worden. Nur die Verbindungen der selteneren Elemente, bei denen

[1]) L. J. Thénard, Traité de chimie élémentaire, théoretique et practique 1813.

[2]) L. Gmelin, Handbuch der theoretischen Chemie. Frankfurt a. M. 1817. Bd. I. Vorrede S. VII.

die Frage des Ausgangsmaterials für die Gewinnung jedes Einzelpräparates von ausschlaggebender Bedeutung ist, und bei denen uns die Charakterisierung des Elements wichtiger erschien als der Verbindungstypus, sind in einem letzten Abschnitte zusammengefasst worden.

Dem Leiter des Unterrichts wird ein Durchblättern unserer Übungsbeispiele zeigen, dass für ein schnelles und erfolgreiches Arbeiten in der von uns gedachten Weise bestimmte apparative und präparative Vorkehrungen zur Verfügung stehen müssen, die dem Praktikanten jederzeit ausgehändigt werden können; daraus ergeben sich einige Anforderungen an den Etat des Instituts, die nicht zu umgehen sind.

Die zur Ausarbeitung des Folgenden erforderlichen Versuche sind innerhalb der letzten acht Jahre unter Mithilfe der jeweiligen Praktikanten im chemischen Institute der Universität Kiel, zum geringeren Teile in den chemischen Instituten der Universität Göttingen und der Bergakademie Clausthal ausgeführt worden. Bekannte Vorschriften sind vielfach nach unseren Erfahrungen verändert oder ergänzt worden; doch werden sich naturgemäss im einzelnen noch Verbesserungen der angegebenen Vorschriften und Ausbeuten finden lassen.

Inhalt

Verbesserung

S. 104, Zeile 9—10 v. u. ist der Satz „Dagegen“ bis „Formeln“ zu streichen.

Praktische Vorbemerkungen

1. Erhitzen

Zum Erhitzen und Schmelzen fester Stoffe verwendet man Tiegel aus Porzellan, schwer schmelzbarem Ton (Schamotte) oder Eisenblech. Kleinere Tiegel erhitzt man über dem Bunsenbrenner, für höhere Temperaturen über dem Müncke-, Teclu- oder Dreibrenner oder über dem Gebläse; dabei sind für längeres Erhitzen Wasserstrahlgebläse bequem. Zur Erzielung einer hohen und gleichmässigen Temperatur stellt man über kleinere Tiegel eine Tonesse[1]) nach Cl. Winkler; über grössere Tiegel ein Stück Eisenblechrohr (z.B. Ofenrohr) oder einen umgekehrten Blumentopf, dessen Bodenloch vergrössert ist. Grössere Tiegel erhitzt man mässig stark auf einem Flet-

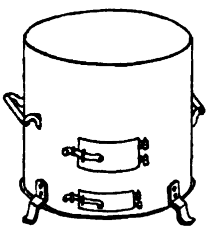


Fig. 1. Kohleofen. $^1/_{10}$ nat. Grösse

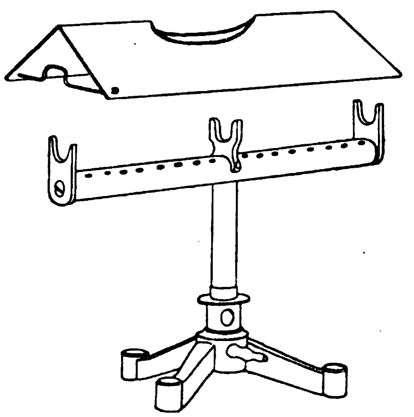


Fig. 2. Reihenbrenner

cherbrenner mit dem eben genannten Wärmeschutzmantel; auf ca. 1200° im Perrotschen Gasofen; billiger und auch heute noch empfehlenswert sind Kohleöfen. Ein kleiner, aus Eisenblech gefertigter Kohleofen (250 cm hoch, 280 cm weit) ist in Fig. 1 abgebildet; grössere Kohleöfen sind aus feuerfesten Steinen gemauert und an die Esse des Gebäudes angeschlossen. Die Kohleöfen werden mit einigen Holzkohlen, die auf einer Schaufel vor dem Gebläse ins Glühen gebracht sind, an-

[1]) Zu beziehen von der Kgl. Sächs. Muldenhütte bei Freiberg i. S. Der untere Durchmesser der Tonesse beträgt etwa 6·5 cm, die Höhe 8·5 cm. Beschreibung und Abbildung finden sich bei O. Brunck, Zeitschr. f. analyt. Chemie 45, 80 (1906).

geheizt und mit Holzkohlen und Koks, zuletzt eventuell nur hiermit weiter beschickt.

Zum Erhitzen von Stoffen in Glas- oder Porzellanröhren verwendet man, wenn kurze Strecken des Rohres mässig erhitzt werden sollen, einen Breitbrenneraufsatz, der auf einen Bunsenbrenner aufgesteckt wird; zur Erhitzung längerer Rohrstrecken einen Reihenbrenner nach Th. Sandmeyer[1]) (Fig. 2, von C. Desaga, Heidelberg) oder, wenn höhere Temperatur erforderlich ist, die für die organische Elementaranalyse üblichen Verbrennungsöfen. Sehr hohe Temperaturen erreicht man mit dem Gebläse, wenn man das zu erhitzende Rohrstück zum Zusammenhalten der Wärme mit einem aus Asbestpappe gekniffen Kasten umgibt, den man sich leicht selbst verfertigt. Die Grundfläche des Kastens beträgt ca. 10 : 16 cm, die Höhe ca. 13 cm (Fig. 3). Im Boden befindet sich ein weites Loch, durch das die Gebläseflamme hineinschlägt; in den Seitenwänden je ein

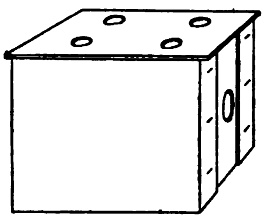


Fig. 3. Asbestkasten

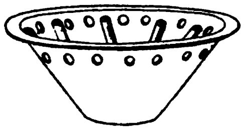


Fig. 4. Baboscher Siedetrichter

Loch, durch welches das zu erhitzende Rohr eben passt. Als Deckel benutzt man eine lose aufgelegte Scheibe von Asbestpappe, die in den Ecken mit vier Löchern von je 2 cm Durchmesser versehen ist. Das Kästchen wird durch Drahtklammern zusammengehalten. Sehr hohe Temperaturen auf längere Strecken liefert ein mit Kohle geheizter Mitscherlichscher Röhrenofen aus Eisenblech mit Schamottefütterung von 50 cm äusserer Länge[2]).

Zum Erzeugen und Konstanthalten von Temperaturen bis 1500°, bzw. über 2000° sind die elektrischen Platin- und Kohlewiderstandsöfen unschätzbar. Für die im folgenden beschriebenen präparativen Versuche sind sie unter Umständen zwar bequem, aber entbehrlich und verhältnismässig zu kostspielig.

[1]) Zum Zusammenhalten der Wärme wird zweckmässig ein Dach aus Asbestpappe an zwei Drahtstützen über dem zu erhitzenden Rohre befestigt. Vgl. Fig. 2, die Brenner und Dach getrennt wiedergibt. Die drei Träger für das zu erhitzende Rohr werden oben mit Asbest umkleidet, indem man Streifen feuchter Asbestpappe durch Aufdrücken anpasst und dann trocknet.

[2]) Fr. Hugershoff, Leipzig. Preis 45 M.

Zum Erhitzen von Kolben und dergleichen auf mässige Temperaturen sind zum Zwecke einer gleichmässigen Erwärmung zahlreiche Hilfsmittel vorgeschlagen. Besonders empfehlen sich ausser Sand- oder Kiesbädern die Baboschen Siedetrichter, die der vielseitigsten Verwendung fähig sind (Fig. 4); ferner Nickelluftbäder[1]).

Sollen Flüssigkeiten längere Zeit gekocht werden, so setzt man auf den Kolben einen senkrecht oder schräg nach oben führenden Kühler oder ein weites Kühlrohr („Steigrohr"), in dem sich die Dämpfe kondensieren und zum Kolbeninhalte zurückgeführt werden: „Erhitzen unter Rückfluss".

2. Eindampfen

Zum Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen benutzt man Abdampfschalen, die der Flüssigkeit eine grosse Verdampfungsoberfläche bieten, und erhitzt, falls nichts anderes bemerkt ist, mit freier Flamme ohne Drahtnetz oder Asbestpappe. Man vermeide, den oberen, nicht mit Flüssigkeit gefüllten Teil der Schale von der Flamme bestreichen zu lassen, damit nicht dort durch Überhitzung Zersetzung ausgeschiedener, fester Teile eintrete; im Laufe des Eindampfens ist also die Flamme zu verkleinern oder das Eindampfen auf dem Wasserbade zu beenden[2]). Kleinere Flüssigkeitsmengen können auch in Bechergläsern eingekocht werden; doch ist hier zur Vermeidung des Stossens Umrühren oder die Verwendung von „Ansiedern" empfehlenswert, wie streichholzdicke Holzstäbe, kleine Stückchen von porösen Tontellern, Bimssteinstückchen oder ganz besonders Siwoloboffsche Capillaren[3]).

3. Krystallisieren

Sollen aus einer Lösung Krystalle gewonnen werden, so ist vor Beendigung des Eindampfens von Verunreinigungen abzufiltrieren. Man benutzt ein gewöhnliches Faltenfilter[4]), das in einem Trichterkonus liegt, d. h. einem Trichter, dessen Abtropfrohr abgeschnitten ist; oder man saugt, wenn die Krystallabscheidung sehr schnell erfolgt, durch einen

---

[1]) Abgebildet und beschrieben bei H. Biltz, Qualitative Analyse. 2. Auflage. 1906. Seite 47.

[2]) Bequemer sind zum Eindampfen die früher allgemein benutzten, in Abzüge eingebauten, grossen, ständig geheizten Sand- oder Kiesbäder.

[3]) Chem.-Zeitg. **19**, 304 (1895).

[4]) Faltenfilter aus gehärtetem Filtrierpapier sind teurer und lassen das Filtrat langsamer durchfliessen als Filter aus gewöhnlichem Filtrierpapier, halten aber die feinsten Niederschläge zurück und sind deshalb zuweilen kaum zu entbehren.

Büchnerschen Saugtrichter[1]); bei stark aggressiven Substanzen wird dabei ein gehärtetes Filter oder, vielfach noch besser, ein feucht festgesaugtes Asbestpolster verwandt; kleinere Flüssigkeitsmengen saugt man durch Goochtiegel mit Asbestpolster. Die Krystallabscheidung erfolgt, wenn die Löslichkeit des Stoffes mit sinkender Temperatur stark sinkt, beim Abkühlen, andernfalls beim Eindunsten in mässiger Wärme oder bei Zimmertemperatur im Exsiccator. Dabei bilden sich am Rande der Flüssigkeit leicht unreine Krusten, deren Entstehen man durch Verwendung von Gefässen mit senkrechten Wänden (Bechergläser oder Krystallisierschalen aus Glas) möglichst zu vermeiden sucht; gelingt es nicht, so sammelt man die Krystalle für sich und löst die Kruste in der Mutterlauge wieder auf. Bei langsamem Krystallisieren entstehen, zumal bei tiefer Flüssigkeitsschicht, grössere Krystalle; bei schnellerer Abkühlung, und namentlich beim Umschütteln im Kolben unter dem Strahle der Wasserleitung, erhält man ein Krystallmehl, das, weil ärmer an Mutterlaugeneinschlüssen, reiner, aber weniger charakteristisch ist („gestörte Krystallisation").

4. Absaugen

Gröbere Krystalle werden von der Mutterlauge getrennt, indem man die Masse durch einen gewöhnlichen Trichter absaugt, in dem eine Glaskugel[2]), Murmel, wie sie als Kinderspielzeug überall zu haben ist, liegt. Sollten zuerst einige kleinere Krystalle durchgelaufen sein, so giesst man die ersten Anteile zurück. Das Präparat kommt so nur mit Glas in Berührung. Auch feine Krystalle und pulverige Niederschläge können auf diese Weise klar abgesaugt werden, wenn man um die Glaskugel einen ganz dünnen Strang Asbestfasern legt. Sehr viel benutzt werden ferner die bereits erwähnten Saugtrichter von R. Hirsch oder Büchner, für deren sämtliche Grössen gehärtete Filter, die nicht wie gewöhnliches Filtrierpapier Fasern abgeben, käuflich zu haben sind.

Löst sich der abfiltrierte Stoff nur langsam, so kann man mit Wasser oder dem sonst benutzten Krystallisationsmittel auswaschen; Stoffe von grösserer Auflösungsgeschwindigkeit wäscht man mit geeignet verdünnten Lösungsmitteln, z. B. mit Mischungen von Alkohol und Wasser, zum Schlusse mit reinem Alkohol aus.

---

[1]) Sehr bequem sind die kleinen Büchnerschen Trichter der Kgl. Porzellan-Manufaktur Berlin, in die die käuflichen gehärteten Filter von 5·5 cm Durchmesser genau passen. H. Biltz, Chem.-Zeitg. 19, 304 (1895).

[2]) J. W. Brühl, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 23, 1460 (1890).

5. Destillation[1])

Zum Destillieren werden Fraktionierkolben, zum Destillieren leicht erstarrender Stoffe mit Vorteil Retorten benutzt, die zum Zusammenhalten der Wärme bei der Destillation hochsiedender Stoffe mit

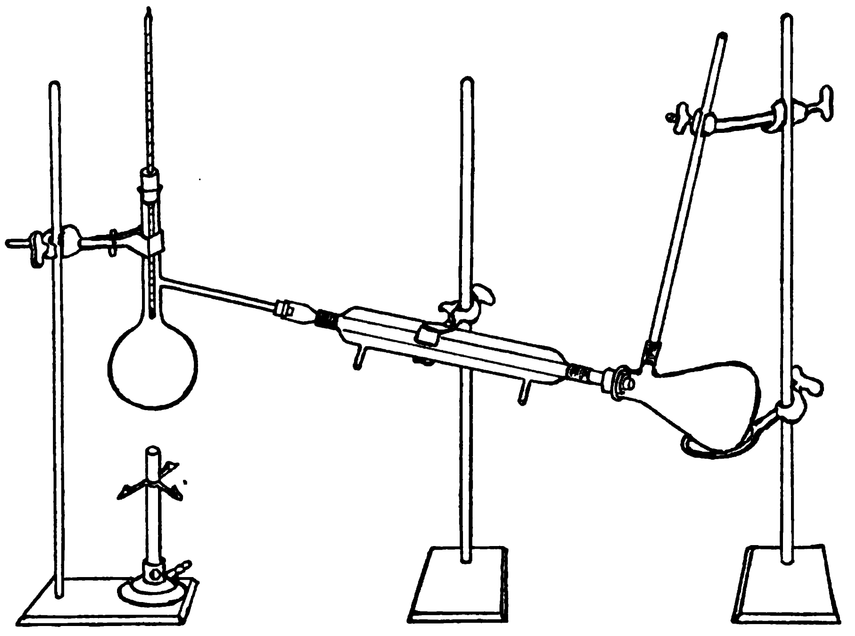


Fig. 5. Destillierapparat mit angesetztem Kühler

einer umgekehrten, flachen Tüte aus Asbestpapier bedeckt werden. Bei der Destillation hochsiedender Stoffe aus Retorten ist eine Kühlvorrichtung meist überflüssig; bei der Destillation niedriger siedender Stoffe aus Fraktionierkolben wird zur Kondensation der Dämpfe entweder ein entsprechend langer Kühler mit Kork oder ohne jede Dichtung angesetzt (vgl. Fig. 5), oder ein kurzer Kühlmantel über das Destillierrohr selbst geschoben und mit Kork oder Gummischlauch angedichtet (vgl. Fig. 6); bei höhersiedenden Stoffen genügt als Kühler ein etwa fingerdickes, an das Rohr des Fraktionierkolbens angesetztes

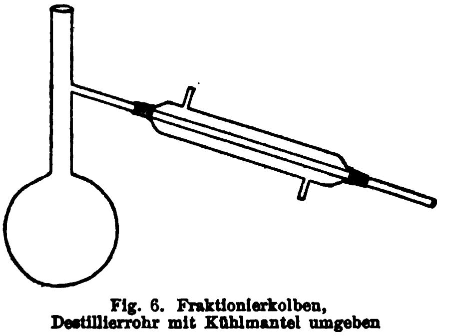


Fig. 6. Fraktionierkolben, Destillierrohr mit Kühlmantel umgeben

[1]) Genaueres über die Destillation speziell organischer Flüssigkeiten vgl. L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 5. Aufl., Leipzig 1905.

Glasrohr, das als Luftkühler dient (vgl. Fig. 7). Entstehen bei der Destillation übelriechende oder angreifende Gase, so dichtet man die Vorlage (Saugflasche) an das Kühlrohr und setzt an den Tubus der Saugflasche ein in den oberen Teil des Abzuges führendes Ableitungsrohr (vgl. Fig. 5).

Greifen die Dämpfe der Substanz Kork an, so dichtet man den Apparat mit einigen eingepressten Windungen Asbestschnur, ein Kunstgriff, der oft vortreffliche Dienste leistet.

Zur Bestimmung des Siedepunktes wird in den Hals des Fraktionierkolbens oder den Tubus der Retorte ein Thermometer so ein-

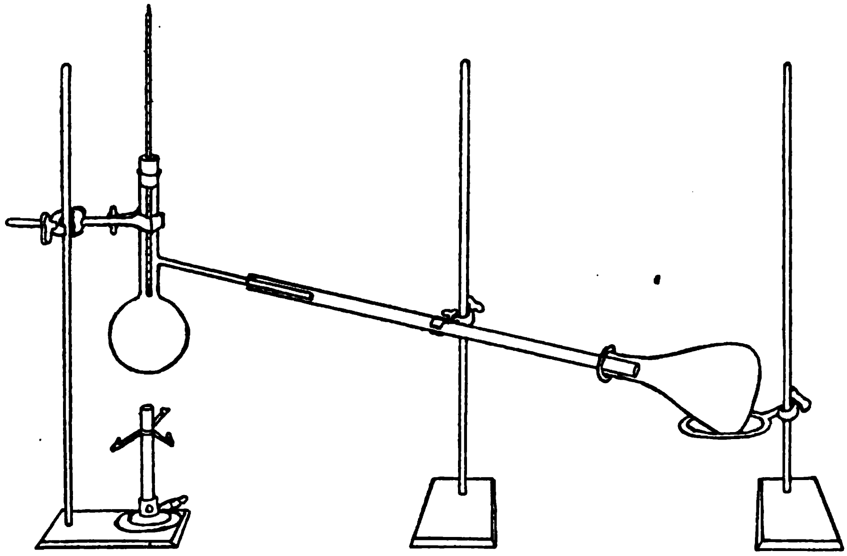


Fig. 7. Destillierapparat mit Kühlrohr

gesetzt, dass die Thermometerkugel reichlich in die Dämpfe eintaucht, bei Verwendung eines Fraktionierkolbens also bis in den unteren Teil des Halses reicht (vgl. Fig. 5 und 7). Man verwendet dabei zweckmässig so kurze Thermometer, dass die Quecksilbersäule sich völlig innerhalb der Dämpfe befindet. Das Thermometer zeigt am Anfange etwas zu niedrig, weil zu seiner Erwärmung auf die Temperatur des Dampfes gewisse Zeit erforderlich ist, zum Schlusse etwas zu hoch, weil der Dampf in dem fast entleerten Kolben überhitzt wird. Beides ist bei der Beurteilung der Reinheit eines destillierenden Stoffes in Betracht zu ziehen. Über fraktionierte Destillation, die für die Darstellung unorganischer Präparate seltener wichtig wird, vergleiche die Präparate Säurechloride und Ester Kapitel VI.

Sehr leicht flüchtige Stoffe, wie Schwefeldioxyd, kondensiert man in gewöhnlichen, mit eingeschliffenem Aufsatze versehenen Gaswaschflaschen, die vollkommen mit dem Kühlmittel, z. B. einer Eis-Kochsalzmischung umgeben sind. Wenn sich in der Waschflasche so viel Flüssigkeit kondensiert hat, dass das Einleitungsrohr darin eintaucht, geht die Weiterkondensation besonders leicht von statten. Soll das Präparat aufbewahrt werden, so destilliert man in eine starkwandige, probierglasartige Glasröhre (Einschmelzrohr), die nahe dem oberen Ende verjüngt ist und nach der Füllung dort abgeschmolzen wird (vgl. Fig. 11). Oder man füllt es in Einschmelzflaschen, deren etwa bleistiftdicker Hals leicht zugeschmolzen werden kann.

6. Pulvern

Als Ausgangsmaterial dienende Mineralien bezieht man, wenn irgend möglich, in Pulverform, da die Zerkleinerung grösserer Massen im Laboratorium ungemein lästig ist. Müssen Zerkleinerungen vorgenommen werden, so verarbeitet man das Material in kleinen Portionen, und siebt von Zeit zu Zeit das Feinere von dem Groben durch ein Drahtnetz ab.

Kapitel I

Elemente

Vorkommen. In welchem Mengenverhältnisse sich die Elemente am Aufbau der Erdoberfläche einschliesslich des Meeres und der Atmosphäre beteiligen, zeigt nach einer Statistik von F. W. Clarke die folgende Tabelle:

Sauerstoff	49·98 %	Natrium	2·28 %	Phosphor	0·09 %
Silicium	25·30	Kalium	2·23	Mangan	0·07
Aluminium	7·26	Wasserstoff	0·94	Schwefel	0·04
Eisen	5·08	Titan	0·30	Barium	0·03
Calcium	3·51	Kohlenstoff	0·21	Stickstoff	0·02
Magnesium	2·50	Chlor	0·15	Chrom	0·01

Es ist auffällig, dass manche wohlbekannte, rein chemisch wie technisch wichtig gewordene Elemente weniger reichlich vorhanden sind als andere, minder gut untersuchte und als „seltener" angesehene, wie z. B. das Titan, das sich zwar in grosser Verbreitung, aber jeweils meist nur in geringer Menge findet.

Die Elemente kommen in der Natur nur selten als solche vor (z. B. die Elemente der Luft, Schwefel, Edelmetalle). Die wichtigsten natürlichen Verbindungen sind die Oxyde und Sulfide (z. B. von Silicium, Eisen, Zink, Blei, Antimon, Quecksilber), die Halogenide (z. B. von Natrium, Kalium, Magnesium) und die sauerstoffhaltigen Salze (Silicate, Sulfate, Carbonate).

Gewinnung. Die freien Elemente kann man durch Destillation voneinander und von andersartigen Beimengungen trennen. So werden die Bestandteile der Luft isoliert, und Schwefel von der Gangart geschieden. Oder man löst die Elemente mit geeigneten Lösungsmitteln aus dem Gemische heraus, z. B. Silber und Gold durch Quecksilber.

Oxyde werden reduziert. Als Reduktionsmittel werden verwandt: Wasserstoff, Kohlenstoff oder Kohlenoxyd (Nr. 1), Aluminium (Nr. 2—5), Magnesium, Natrium, Kaliumcyanid (Nr. 6—7); ferner gelöste Stoffe, wie schweflige Säure (Nr. 8), und schliesslich als Mittel sehr allgemeiner Natur die kathodische Wirkung des elektrischen Stromes. Sulfide werden entweder durch Rösten in Oxyde übergeführt, oder direkt z. B. mit Eisen verhüttet, wobei sich das Metall neben einer Ferrosulfidschlacke bildet (Nr. 10—11). Halogenide werden entweder durch metallisches Natrium zerlegt oder im Schmelzflusse elektrolysiert (Nr. 14).

Aus sauerstoffhaltigen Salzen werden die Elemente meistens auf einem Umwege, etwa über die Oxyde, gewonnen. Ein Beispiel einer direkten Verarbeitung ist die Ausfällung von Kupfer aus Kupfersulfatlösungen mittels Eisens und die entsprechende Abscheidung von Silber durch Kupfer; ferner die Darstellung von Phosphor durch Reduktion von sauerem Calciumphosphat mit Kohlenstoff bei Glühhitze.

Reduktion von Oxyden mit Kohlenstoff

Für die Technik ist Kohlenstoff das wichtigste Reduktionsmittel; sein erstes Verbrennungsprodukt, Kohlenoxyd, wirkt durch Übergang in Kohlendioxyd weiterhin ebenfalls reduzierend, und zwar ist diese Wirkung in vielen Fällen, z. B. beim Eisenhochofenprozesse, die wesentliche; ein Beispiel für die Oxydation des Kohlenoxyds bei niedriger Temperatur ist die Reduktion von Goldchloridlösungen (vgl. Nr. 25). — Der Verbrennung des Kohlenoxyds, $2CO + O_2 = 2CO_2$, wirkt die Dissoziation der gebildeten Kohlensäure entgegen: $2CO_2 = 2CO + O_2$. Nach genauen Untersuchungen[1]) der jüngsten Zeit erreicht diese Dissoziation oberhalb 1500° merkliche Beträge und steigt weiter schnell mit der Temperatur, so dass also in diesem Temperaturgebiete mit steigender Temperatur die Verbrennung und somit die Reduktionswirkung des Kohlenoxyds eingeschränkt wird. Die früher vielfach verbreitete Meinung, Temperatursteigerung wirke auf derartige technische Reduktionen unter allen Umständen günstig, ist somit widerlegt.

Nr. 1. Blei aus Bleioxyd

Ein Gemisch von 50 g Bleioxyd und 3·0 g sehr feinem, durch Drahtnetz gesiebtem Holzkohlepulver wird in einem Porzellantiegel, der durch das Gemisch zu $^2/_3$ bis $^3/_4$ erfüllt werde, über der Gebläseflamme erhitzt. Man vereinigt von Zeit zu Zeit die entstehenden kleinen Bleikugeln durch Umrühren mit einem dicken Eisendrahte. Nach etwa einer halben Stunde ist die Reduktion beendet. Man bläst dann mit dem Lötrohre den Rest Kohlenstaub fort, reduziert die Oxydhaut, die gewöhnlich das Blei bedeckt, dadurch, dass man durch dasselbe Lötrohr etwas Leuchtgas in den glühenden Tiegel leitet, und giesst schliesslich das gewonnene Blei auf einen vorgewärmten, umgekehrt stehenden Porzellantiegeldeckel. Ausbeute 40—45 g; ber. 46·4 g. Technisch wird dieser Prozess zur Wiedergewinnung von Blei aus dem bei der Treibarbeit[2]) erhaltenen Bleioxyd ausgeführt.

Dichtebestimmung. Man schneidet ein reines Stück Blei von 5—10 g Gewicht aus und befestigt es an der Schlinge eines Haares oder eines Seidenfadens. Man bestimmt 1. Gewicht des Bleistückes in der Luft (m), 2. Gewicht desselben Bleistückes, während es in Wasser taucht; die Differenz beider Gewichte sei w; Q ist die Dichte des Wassers bei der Versuchstemperatur (Tabelle z. B. bei Kohlrausch[3]); $\lambda = 0{\cdot}0012$ ist die Dichte der Luft. Es ergibt sich die gesuchte Dichte (d) des Bleies dann aus der Gleichung:

---

[1]) W. Nernst, Nachr. Kgl. Ges. d. Wiss. Göttingen 1905, Heft 1. W. Nernst und H. v. Wartenberg, Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 548 (1906).

[2]) Vgl. Nr. 13 u. H. Ost, Lehrb. d. chem. Technologie, 5. Aufl., S. 661 (1903).

[3]) Fr. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, 9. Aufl., (1901) S. 67, 575.

$$d = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda.$$

Die Dichte werde auf nicht mehr als fünf Ziffern berechnet. Man kontrolliere die Dichtebestimmung mit demselben Stücke Blei oder mit verschiedenen Stücken derselben Darstellung. Sie beträgt etwa 11·351.

Die Dichte der Elemente wechselt stark mit der Vorbearbeitung[1]; Antimon, im Vakuum destilliert, $d = 6{\cdot}62$, gepresst $d = 6{\cdot}69$; Gold destilliert $d = 18{\cdot}88$, bei 10000 Atmosphären gepresst 19·27 $\left(\frac{20^\circ}{4^\circ}\right)$.

Aluminothermie

Die Widerstandsfähigkeit des Aluminiums gegen Luft und Wasser beruht nicht auf einer geringen Oxydierbarkeit, sondern erklärt sich dadurch, dass das Metall sich mit einer dünnen, zusammenhängenden Oxydschicht bedeckt, die es vor weiterer Oxydation schützt. Wird die Bildung der zusammenhängenden Oxydschicht durch Amalgamieren verhindert, so wird Aluminium sehr lebhaft angegriffen: Aluminiumgegenstände werden zerfressen, wenn sie auch nur mit einer Spur Quecksilber amalgamiert sind.

Man entfettet etwa 2—5 g Aluminiumpulver durch Aufkochen mit etwas Alkohol, giesst ab und lässt das Metall einige Minuten mit etwa $^1/_2$%iger Mercurichloridlösung in Berührung. Dann dekantiert man ab, spült einige Male mit Wasser nach und lässt das Aluminiumpulver mit Wasser bedeckt stehen: in kurzer Zeit beginnt Wasserstoffentwicklung, die Masse erwärmt sich stark bis zur lebhaften Dampfentwicklung, und weisses Aluminiumoxydhydrat scheidet sich ab[2]. Auf der hier zutage tretenden starken Oxydierbarkeit des Aluminiums beruht die Aluminothermie.

Gemische von Aluminium und Oxyden können lebhaft verbrennen, wobei das Aluminium sich mit dem Sauerstoff des Oxyds zu Aluminiumoxyd vereinigt, und das vorher an Sauerstoff gebundene Element frei wird[3]. Da 1 g Aluminium bei der Verbrennung über 7000 cal. liefert, also fast soviel wie Kohlenstoff, da ferner bei dieser Verbrennung keine gasförmigen Verbrennungsprodukte entstehen, welche Wärme aus dem brennenden Gemische fortführen, ist die Temperatur der Schmelze ausserordentlich hoch; sie übersteigt 2000° sicher erheblich.

Ein Gemisch von Eisenoxyd und Aluminium, der „Thermit" des Handels, wird zur schnellen Erzeugung hoher Temperaturen auf engem Raume, also zur Erzeugung von Schweisshitze, zum Glühendmachen von Nieten usw. verwandt. Das dabei abfallende, aus dem Schmelzflusse krystallinisch erstarrte, äusserst harte Aluminiumoxyd dient als Schleifmittel („Corubin"); in den Hohlräumen der Schlacke findet man häufig wohlausgebildete Krystallnädelchen von Aluminiumoxyd. Metalle,

---

[1]) G. Kahlbaum, K. Roth, Ph. Siedler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 277, 292, (1902).

[2]) H. Wislicenus, L. Kaufmann, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 1323 (1895).

[3]) H. Goldschmidt, Liebigs Ann. **301**, 19 (1898). D. R. P. Nr. 97583.

wie Mangan (Nr. 2), Chrom (Nr. 3), Molybdän (Nr. 166), Vanadin, die früher nur schwierig oder nur in ungeschmolzenem Zustande oder unrein zugänglich waren, erhält man aus ihren Oxyden durch Reduktion mit Aluminium unmittelbar in zusammengeschmolzenen, kohlenstofffreien Stücken.

Auch Silicium und Bor kann man aluminothermisch gewinnen, wenn man der Mischung ihrer Oxyde mit überschüssigem Aluminium Schwefel zusetzt (Nr. 4 und 5). Der Schwefel verbrennt zu einer Schlacke von Aluminiumsulfid, wobei die zur Reduktion der Oxyde erforderliche hohe Temperatur entsteht; unter der Schlacke findet man eine zusammengeschmolzene Metallmasse, aus der durch Weglösen des Aluminiums Silicium- oder Borkrystalle isoliert werden. Ähnlich wie Aluminium wirkt Magnesium [1]).

Nr. 2. Mangan, aluminothermisch

Da die Umsetzung zwischen Aluminiumpulver und Braunstein wegen seines hohen Sauerstoffgehaltes meist explosionsartig heftig verläuft, benutzt man als Ausgangsmaterial das Manganoxyduloxyd. 500 g feingepulverter und durch Drahtnetz gesiebter Braunstein werden in einem Tontiegel im Kohleofen geglüht. Das erhaltene Mn_3O_4 (ca. 420 g) wird mit einem Drittel seines Gewichts an Aluminiumpulver gemengt. Als Reaktionsgefäss dient ein in einer grossen Schale in trockenen Sand eingebetteter Tontiegel, der von dem Gemische zu etwa $^3/_4$ gefüllt werden würde; er wird zunächst nur mit 3—4 Löffeln des Gemisches beschickt; 5 g „Entzündungspulver" werden in der Mitte darüber aufgehäuft, und eine „Zündkirsche" [2]) in das Entzündungsgemisch gesteckt. Man leitet die Reaktion durch Anzünden (Bunsenbrenner) des aus der Zündkirsche heraus stehenden Stückes Magnesiumband ein und füllt mit einem Blechlöffel schnell, aber portionsweise den Rest des Gemisches in den Tiegel, wobei jede Portion sofort in Reaktion kommt, und eine Feuergarbe aus der weissglühenden Masse emporsprüht. Man stelle den Versuch im Freien oder an einem feuersicheren Platze an und schütze Augen und Hände.

Nach dem Erkalten zerschlägt man Tiegel und Inhalt und liest sorgfältig die Mangankugeln aus der Schlacke aus. Ausbeute etwa 120 g. Die Aluminiumoxydschlacke ist sehr hart und ritzt Glas.

Anschlusspräparat: Kaliumpermanganat, elektrochemisch. Nr. 84.

---

[1]) L. Gattermann, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 22, 186 (1889). Cl. Winkler, ibid. 23, 44, 120, 772, 2642 (1890); 24, 873, 1966 (1891).

[2]) Entzündungsgemisch und Zündkirsche bestehen wesentlich aus Bariumsuperoxyd und Aluminiumpulver; man bezieht sie von der Firma Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N., Chausseestrasse 3. Aluminiumpulver liefern die Fabriken chemischer Präparate oder direkt die Magnesium- und Aluminiumfabrik Hemelingen bei Bremen. Man verwende zu den Versuchen nur das gröbere Aluminiumpulver, das für das Thermitverfahren besonders hergestellt wird („Aluminiumgriess").

Nr. 3. Chrommetall, aluminothermisch

Chrom lässt sich — wenigstens in kleinerem Massstabe — nicht nach der gleichen Vorschrift wie Mangan gewinnen, da bei der Umsetzung von Chromioxyd und Aluminium nicht die zum Schmelzen des Aluminiumoxyds erforderliche Hitze frei wird. Deshalb erhitzt man vor Einleitung der Umsetzung den Tiegel mit Inhalt zum Glühen, oder man setzt zu der Mischung Chromat[1]), das mit Aluminium unter starker Wärmeabgabe verbrennt.

1. Etwa 70 g Chromoxyd von Versuch Nr. 30 werden mit 1—2 g weniger als der berechneten Menge Aluminiumpulver gemischt; die Mischung wird in einen Tontiegel gebracht, der davon zu zwei Dritteln gefüllt werde, und mit 10—13 g Entzündungsgemisch bedeckt, so dass dieses sich zum Teil mit der darunterliegenden Schicht mischt. Das Ganze wird im Kohleofen erhitzt, wobei das Entzündungsgemisch sich von selbst entzündet, und die Masse in heftige Reaktion gerät. Man lässt abkühlen und zerschlägt Tiegel und Inhalt. Durch Auslesen erhält man etwa 30—33 g Chrommetall in Kugeln. Bei Verwendung kleinerer Mengen genügt ein Porzellantiegel, der allerdings leicht durchschmilzt, und das Gebläse.

2. Ein inniges Gemisch von 70 g ausgeglühtem Chromoxyd, 20 g geschmolzenem und gepulvertem Kaliumpyrochromat und 32 g Aluminiumpulver wird in einer Portion nach der beim Mangan (Nr. 2) angegebenen Weise mit Entzündungsgemisch und Zündkirsche entzündet. Man erhält beim Zerschlagen der Masse 30—35 g Chrom in einem grossen Regulus und in einigen kleinen eingesprengten Kügelchen.

Anschlusspräparat: wasserfreies Chromichlorid Nr. 44.

Nr. 4. Krystallisiertes Silicium[2])

Man trocknet durch Drahtnetz gesiebten reinen Sand mittels Erhitzens in einer kleinen Abdampfschale und mischt 90 g davon mit 100 g Aluminiumpulver und 120 g Schwefelblumen. Das Gemisch wird in einem in Sand stehenden Schamottetiegel, der dadurch zur Hälfte gefüllt werde, mit einer Zündkirsche entzündet. Man stelle den Versuch im Freien an, da Ströme von Schwefeldioxyd entweichen. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und übergiesst die Stücke der Schmelze ebenfalls im Freien mit Wasser, wobei reichlich Schwefelwasserstoff entweicht (Hydrolyse des Aluminiumsulfids). Das gebildete Aluminiumoxydhydrat lässt sich von dem Metallregulus leicht mit Wasser fortschlämmen. Der grauschwarze, glänzende Metallregulus und

[1]) J. Olie, Chem. Zentralblatt 1906, II, 1755.

[2]) K. A. Kühne, D. R. P. Nr. 147871. Chem. Zentralblatt 1904, I, 64.

kleinere herausgelesene Metallkugeln werden in einem Becherglase mit starker Salzsäure mehrere Tage warm (z. B. auf dem Dampftrockenschranke) stehen gelassen, bis sich alles Aluminiummetall gelöst hat, und eine lockere Masse von Blättchen des gebildeten Siliciums zurückgeblieben ist. Von Zeit zu Zeit wird die Salzsäure durch neue ersetzt. Schliesslich wird die Krystallmasse mit konzentrierter Salzsäure ausgekocht und dann in einer Platinschale nach und nach mit Fluorwasserstoffsäure versetzt, wobei sich die Mischung ziemlich stark erwärmt; sie wird während $^3/_4$ Stunden warm auf dem Wasserbade erhalten, dann mit Wasser verdünnt und durch Dekantieren ausgewaschen. Man saugt die Krystalle schliesslich ab, wäscht sie mit Wasser gut aus und trocknet sie im Wasserdampftrockenschranke. Eine weitere Behandlung mit Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff darf aus den gereinigten Krystallen nichts mehr fortlösen. Ausbeute 20—25 g.

Anschlusspräparat: Siliciumchlorid. Nr. 51.

Nr. 5. Krystallisiertes Bor[1])

Nach der unter Nr. 4 beschriebenen Weise wird ein inniges Gemisch von 50 g wasserfreiem Bortrioxyd, 75 g Schwefel und 100 g Aluminium zur Reaktion gebracht, und das entstandene Bor mit Wasser und Salzsäure von Schlacke und Aluminium befreit. Nach dem Reinigen mit Flussäure erhält man in einer Ausbeute von 7·5—10 g kleine, derbe, meist grau metallisch glänzende Kryställchen, von denen die dünneren rot durchscheinen. Borkrystalle ritzen Glas.

Reduktion mit Kaliumcyanid

Nr. 6. Zinn aus Zinnstein; Schmelzpunktsbestimmung

Zinnstein (SnO_2) lässt sich, obwohl Zinn den edleren Metallen nahesteht, nur bei sehr hoher Temperatur mit Kohle reduzieren; leichter gelingt die Reduktion mit Kaliumcyanid, das dabei in Kaliumcyanat übergeht:

$$KCN + O = KCNO.$$

Diese Methode wird wegen des relativ hohen Preises von Kaliumcyanid nur im Laboratorium oder zur Gewinnung kostbarer Metalle verwandt.

Man schmilzt ein Gemisch von 20 g sehr fein gepulvertem Zinnstein und 20 g Kaliumcyanidpulver in einem Porzellantiegel, der durch das Gemisch zu etwa $^3/_4$ erfüllt werde, $^1/_2$ Stunde vor dem Gebläse. Über Verwendung eines Mantels zum Zusammenhalten der Hitze vgl. Seite 1. Nach dem Erkalten wird der Zinnregulus (12—15 g) mit

---

[1]) K. A. Kühne, D. R. P. Nr. 147871. Chem. Zentralblatt 1904, I, 64.

Wasser gereinigt. Man berechne die Ausbeute in Prozenten, prüfe das Zinn qualitativ auf Eisen, Kupfer und Blei und kontrolliere seine Dichte. Die Dichte des reinen umgeschmolzenen Zinns beträgt 7·287 (15°)[1].

Schmelzpunktsbestimmung des Zinns.

Die verschiedenen Aggregatzustände eines Stoffes unterscheiden sich noch wesentlicher als durch die äusseren Merkmale — starr, flüssig, gasförmig — durch die Differenz ihres Energiegehaltes, wie sie z. B. bei der Überführung des festen in den flüssigen Aggregatzustand als Wärme (Schmelzwärme) gemessen werden kann.

Der Schmelzpunkt eines Stoffes kann demnach sehr genau bestimmt werden, wenn man ihn gleichmässig erwärmt und den Gang eines eingetauchten Thermometers beobachtet. Sobald der Schmelzpunkt erreicht ist, bleibt das Thermometer stehen, trotzdem die Aussentemperatur höher ist, weil die zugeführte Wärme als Schmelzwärme verbraucht wird. Wenn die Aussentemperatur nur wenige Grade höher ist, kann die Innentemperatur lange Zeit völlig konstant stehen bleiben und höchst genau abgelesen werden. Beim Abkühlen einer Schmelze bleibt das Thermometer ebenfalls bei der Erstarrungstemperatur lange Zeit stehen, auch wenn die Aussentemperatur niedriger ist. Bei reinen Stoffen sind Schmelz- und Erstarrungstemperatur identisch.

Man bringt das in einige Stückchen zerschnittene Zinn in ein etwa 1 cm weites Probierglas, das etwa 4 cm in ein mit Schwefelsäure gefülltes kleines Becherglas eintaucht. Das Becherglas ist mit einer Asbestscheibe bedeckt, die in der Mitte ein Loch für das Probierglas besitzt. Man erhitzt die Schwefelsäure, bis das Zinn eben geschmolzen ist, wärmt das Thermometer vorsichtig über einer Flamme auf etwa 200° an und taucht es in das geschmolzene Metall ein. Man verkleinert die Flamme unter dem Bechergläschen, so dass die Temperatur des Schwefelsäurebades langsam sinkt, und beobachtet unter Umrühren mit dem Thermometer dessen Gang. Im Erstarrungspunkte bleibt das Thermometer etwa 10—20 Minuten völlig konstant stehen. Bei der Ermittlung des Erstarrungspunktes beobachtet man regelmässig „Unterkühlung“, d. h. das Thermometer fällt zunächst einige Grade unter den Erstarrungspunkt, wobei die Schmelze noch vollkommen flüssig bleibt, steigt dann beim Eintreten der Krystallabscheidung schnell auf die Erstarrungstemperatur, bei der es jetzt stehen bleibt. Nachdem der Erstarrungspunkt bestimmt ist, vergrössert man die Flamme und ermittelt nunmehr in entsprechender Weise den Schmelzpunkt. Zinn schmilzt bei 232°[2].

Bei Verwendung eines langen, gewöhnlichen Thermometers findet man eine um mehrere Grade niedrigere Temperatur, weil die als Faden

[1]) E. Cohen, E. Goldschmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 230 (1904).

[2]) C. T. Heycock, F. N. Neville, Journ. chem. Soc. London 67, 160 (1895). Dammer, Handbuch IV., S. 393.

herausragende Quecksilbermasse nicht auf die Schmelztemperatur erhitzt wird: „Nicht korrigierter Schmelzpunkt". Eine Korrektur der abgelesenen Temperatur t erfolgt durch Addition der Grösse

$$0{\cdot}00016 \cdot \alpha (t - t_0),$$

worin α die in Graden ausgedrückte Länge des herausragenden Fadens und t_0 die mittlere Temperatur des Fadens ist, die mit einem zweiten Thermometer gemessen wird, dessen Quecksilberkugel sich etwa in mittlerer Höhe des herausragenden Fadens befindet.

Ein anderes Verfahren für die Fadenkorrektion ist von E. Rimbach[1]) angegeben worden; vgl. auch Seite 73.

Nr. 7. Reines Antimon aus basischem Antimonchlorid

Basisches Antimonchlorid, wie es als Nebenprodukt bei der Antimontrichloriddarstellung Nr. 47 entsteht, wird trocken mit dem doppelten Gewichte Kaliumcyanidpulver verrieben; das Gemisch wird in einem Porzellantiegel vor dem Gebläse unter Verwendung eines Stückes Eisenrohr oder eines Blumentopfes als Wärmemantel (vgl. Seite 1) verschmolzen. Nach dem Erkalten wird der blanke, Krystallstruktur zeigende Antimonregulus mit Wasser von der Schlacke befreit. Über die Dichte des Antimons vgl. Seite 10. Anschlusspräparat Nr. 88.

Reduktion mit wässerigen Reduktionsmitteln

Nr. 8. Reines Selen aus Rohselen über Selendioxyd[2])

Aus einer verdünnten, wässerigen Lösung von seleniger Säure wird durch wasserlösliche Reduktionsmittel, wie schweflige Säure oder Hydrazinsalze, elementares Selen niedergeschlagen:

$$SeO_2 + 2\,SO_2 = 2\,SO_3 + Se.$$

Eine geeignete Lösung von seleniger Säure erhält man, wenn man selenhaltiges Material mit Salpetersäure oxydiert; Selensäure bildet sich hierbei nicht (Gegensatz zu Schwefel).

20 g Rohselen wird unter Bedeckung mit einem Trichter in einer Abdampfschale nach und nach mit 50 g konzentrierter Salpetersäure oxydiert. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft, und der bei 110—130° weiter getrocknete Rückstand in einigen weiten Probiergläsern oder aus einer Schale in ein darüber gestülptes grosses Becherglas sublimiert. Das meist durch etwas elementares Selen rötlich gefärbte Sublimat wird nochmals mit etwas Salpetersäure eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und bei Zimmertemperatur durch Einleiten

---

[1]) E. Rimbach, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 3072 (1889).

[2]) J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **31**, 391 (1902).

von mit Wasser gewaschenem Schwefeldioxyd reduziert: es scheidet sich Selen als roter Niederschlag langsam ab, schneller bei Gegenwart von etwas Salzsäure[1]). Das amorphe rote Selen bleibt beim Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure unverändert; durch Erwärmen geht es auch unter der Lösung, aus der es abgeschieden wurde, in graues Selen über[2]).

Selen färbt die Flamme des Bunsenbrenners blau. Auf einer in diese Flamme gehaltenen Porzellanschale scheidet sich ein ziegelroter (Reduktions-)Fleck ab, der von einem weissen (Oxydations-)Ringe umgeben ist. Dabei tritt ein charakteristischer Rettichgeruch auf, den man noch deutlicher beim Erwärmen von Selen auf Kohle vor dem Lötrohre wahrnimmt.

Nr. 9. Goldextraktion

Gold wird entweder mechanisch durch einen Schlämmprozess aus den gepochten Erzen isoliert; vorteilhafter ist es, die gepulverten Erze mit Quecksilber als Lösungsmittel für Gold auszuziehen. Goldarme Erze und solche, in denen Gold chemisch gebunden ist, behandelt man mit Chlorwasser, wobei sich Goldchlorwasserstoffsäure, $H[AuCl_4]$, bildet, oder mit Kaliumcyanidlösung, wodurch Kaliumgoldcyanid, $K[Au(CN)_4]$, entsteht.

Zu den folgenden Versuchen verwende man einen goldarmen Sand, den man, falls er nicht als solcher zu haben ist, durch Mischen von Sand mit wenig goldreichem, käuflichen oder durch Befeuchten mit Goldlösungen und Ausglühen herstellt.

Goldprobe nach B. Kröhncke. (Privatmitteilung.) 10—100 g des Erzpulvers werden mit einem Viertel ihres Gewichtes Natriumchlorid (um etwa vorhandenes Silber als $NaAgCl_2$ zu lösen) und wenig Kaliumchlorat innig gemengt, und die Mischung in einem Kölbchen reichlich mit konzentrierter Salzsäure durchfeuchtet. Man lässt sie 12—24 Stunden unter gelegentlichem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen; dann erwärmt man im Wasserbade, bis die Hauptmenge Chlor entfernt ist. Schliesslich verdünnt man mit Wasser, wobei sich eventuell Silberchlorid abscheidet, filtriert und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade stark ein. Mit dieser Lösung führt man die beiden unten beschriebenen Reaktionen aus.

Goldprobe nach Döring[3]). Die Erzprobe wird in einer mit Glasstopfen verschliessbaren Flasche mit 1 ccm Brom und etwa ebenso viel Äther durchfeuchtet und häufig durchgeschüttelt. Nach 2 Stunden — es muss noch Bromdampf in der Flasche zu sehen sein — gibt

---

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. **113**, 472 (1861).

[2]) Man reinigt Gefässe, die durch Selen gefärbt sind, mit Kaliumcyanidlösung; es bildet sich das sehr leicht lösliche Kaliumselencyanid $KCNSe$.

[3]) Th. Döring, Chem. Zentralblatt 1900, I, 784.

man 50 ccm Wasser hinzu und lässt die Mischung 2 Stunden lang warm stehen. Man filtriert und dampft das Filtrat auf ein Viertel ein.

Reaktionen: Zum Nachweise von Gold in den erhaltenen Lösungen versetzt man einen Teil mit frisch bereiteter Ferrosulfatlösung, worauf sich die Flüssigkeit durch Goldabscheidung violettrot färbt und trübt. Bei der nach Kröhnke bereiteten Lösung nehme man reichlich Ferrosulfat. Einen zweiten Teil der Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Bromwasser und mit Stannochloridlösung, worauf sich die Lösung blau, sehr bald darauf braunviolettrot und später rot färbt: Es bildet sich die Adsorptionsverbindung von Gold und Stannioxydhydrat (Cassiusscher Goldpurpur); vgl. Nr. 25.

Nach den angeführten Methoden erkennt man etwa 0·05 mg Gold in den Erzproben.

Entschwefelung von Sulfiden durch Niederschlagsarbeit

Nr. 10. Antimon durch Niederschlagsarbeit[1])

Blei- und antimonhaltige Sulfide werden häufig durch „Niederschlagsarbeit" verhüttet. Man versteht darunter das Verschmelzen der Erze mit Eisen unter Zusatz von Schlackenbildnern, wobei das Eisen als Entschwefelungsmittel dient; Eisensulfid löst sich in der Schlacke auf, und die Metalle sammeln sich darunter auf dem Boden des Ofens an. Näheres vergleiche H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie, 5. Aufl., 641 (1903).

Wesensgleich ist die im folgenden Präparate beschriebene Gewinnung von Quecksilber aus Zinnober.

Ein Gemisch von 100 g Grauspiessglanzpulver, 42 g Eisenfeile, 10 g wasserfreiem Natriumsulfat und 2 g Holzkohlenpulver wird in einem Schamottetiegel im Kohleofen zusammengeschmolzen. Die Temperatur soll nicht bis zum völligen Schmelzen der Eisensulfidschlacke steigen, sondern nur so weit, dass sie eben erweicht ist, wie man beim Umrühren mit einem dicken Eisendrahte beurteilt. Nach dem Erkalten findet man beim Zerschlagen des Tiegels eine zusammengeschmolzene Antimonmasse von etwa 65 g. Eine Probe von diesem Rohantimon werde qualitativ auf Arsen, Kupfer, Eisen und Blei geprüft.

Reinigung I. Das feingepulverte Rohantimon wird mit $^1/_4$ seines Gewichts Grauspiessglanzpulver und ebensoviel trockenem Natriumcarbonatpulver gemischt und in einem Porzellantiegel, der mit einer Tonesse umgeben ist, über dem Gebläse geschmolzen. Ausbeute: 60—65 g.

Reinigung II. Das nach I gereinigte Antimon wird zur Entfernung noch vorhandenen Arsens wieder gepulvert und mit 4 g Natrium-

---

[1]) J. Liebig, Liebigs Ann. 19, 22 (1836).

carbonat und 0·2 g Kaliumnitrat gemischt; die Mischung wird in gleicher Weise verschmolzen. Ausbeute: 50—55 g reines Antimon. Anschlusspräparat: Antimonsulfat Nr. 88.

Nr. 11. Quecksilber aus Zinnober; Ammoniumamalgam

Ein Gemisch von 23 g Zinnober und etwas mehr als der berechneten Menge Eisenfeile wird aus einer kleinen Retorte von schwer schmelzbarem Glase destilliert. In einem als Vorlage dienenden Kölbchen sammelt sich das gebildete Quecksilber an. Ausbeute: 16—18 g.

Natriumamalgam. Das Quecksilber wird in einem Probierglase mit frisch abgeschnittenen, sauberen Stückchen Natriummetall jeweils von etwa Erbsengrösse versetzt, wobei man vor dem Zusetzen eines neuen Natriumstückchens jedesmal wartet, bis das vorherige reagiert hat; eventuell ist die Reaktion durch Erwärmung einzuleiten. Man verwende im ganzen 1 g Natrium. Nach dem Erkalten zerschlägt man das Probierglas und sammelt das Natriumamalgam, das man in gut verschlossenen Gefässen beliebig lange aufbewahren kann. Ein Stückchen Natriumamalgam gibt mit Wasser eine gleichmässige Wasserstoffentwicklung.

Ammoniumamalgam. Einige Gramme Natriumamalgam werden in 20—30 ccm konzentrierte Ammoniumchloridlösung eingetragen: die Stücke quellen sofort auf und gehen in lockeres, graues, schwammiges und äusserst voluminöses Ammoniumamalgam über. Ammoniumamalgam zerfällt binnen kurzer Zeit völlig in Wasserstoff, Ammoniak und Quecksilber.

Röstreaktionsarbeit

Nr. 12. Blei aus Bleiglanz

Bei der „Röstreaktionsarbeit" des Bleiglanzes wird das Erz zunächst bei niederer Temperatur teilweise zu Bleioxyd, bzw. Bleisulfat geröstet; dann wird ohne Luftzufuhr höher erhitzt, wobei der Sauerstoff des Bleioxyds und Bleisulfats allen vorhandenen Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt. Zur Röstreaktionsarbeit eignen sich nur Erze, die wenig Silicate und andere Sulfide enthalten; namentlich jene sind schädlich, da sie Bleisilicatbildung veranlassen. Da die partielle Röstung im Kleinen nicht gut ausführbar ist, soll zum folgenden Versuche ein Gemisch von Bleiglanz und Bleiglätte verwandt werden:

$$PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$$
$$PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$$ [1]).

Ein inniges Gemenge von 20 g sehr feingepulvertem und durch Drahtnetz gesiebten Bleiglanz und 37 g Bleioxyd wird in einem kleinen

[1]) Näheres H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie, 5. Aufl., 637 (1903).

Tiegel aus Schamotte im grossen Kohleofen möglichst schnell auf helle Rotglut erhitzt. Nach etwa einer halben Stunde lässt man abkühlen und löst das Bleistück unter Zerschlagen des Tiegels, der innen durch etwas Bleisilicat glasiert ist, heraus. Zur Reinigung schlägt man das Bleistück mit dem Hammer zu einem etwa fingerdicken Stücke und schmilzt es in einem Probierglase unter leichtem Durchschütteln um, zweckmässig unter Darüberleiten von Wasserstoff oder Leuchtgas. Man ermittle die Ausbeute in Prozenten gegenüber der theoretischen.

Treibarbeit

Nr. 13. Reines Silber aus einer Silbermünze

Beim oxydierenden Schmelzen einer Legierung von unreinen Edelmetallen mit Blei fliesst das Blei als Oxyd ab und nimmt dabei die verunreinigenden Metalle als Oxyde mit fort. Man verwendet diesen Vorgang technisch zur Gewinnung von reinem Silber aus Rohsilber oder zur Verarbeitung silberhaltigen Bleies, wie es bei der Verhüttung mancher Bleierze gewonnen wird; ferner in kleinem Massstabe zur schnellen und genauen quantitativen Bestimmung von Silber in Erzen oder Hüttenprodukten („Probierkunst"). Über das Technische der Silbergewinnung vgl. H. Ost, Lehrbuch der chemischen Technologie, 5. Aufl., 655 (1903); über die Hilfsmittel und Kunstgriffe zur quantitativen Silberbestimmung, F. Plattner, Die Probierkunst mit dem Lötrohre, 5. Aufl., bearb. von F. Kolbeck, Leipzig 1897, 373 ff.

Etwa 0·3 g einer Silbermünze werden mit 1 g reinem Blei in einer flachen, innen möglichst glatten Grube einer Lötrohrkohle mit einer seitlich darauf gerichteten, schwach leuchtenden Gebläseflamme zusammengeschmolzen. Man bringt den erkalteten Regulus mit einer Pinzette auf eine Unterlage von feiner Knochenasche, die man sich herstellt, indem man in einen kleinen Porzellantiegel mit einem Pistill Knochenasche fest hineinpresst, so dass eine flache Vertiefung mit zusammenhängender, völlig glatter Oberfläche entsteht. Der Porzellantiegel wird einige Zentimeter über der Tischplatte etwas zur Flamme geneigt, fest eingeklammert, bzw. auf Sand gestellt, und die oxydierende spitze Gebläseflamme unmittelbar neben, bisweilen auch auf den Regulus gerichtet. Man erhalte zu Anfang das Metall eben im Schmelzen, weil sonst die Masse leicht spritzt. Die abgeflossene Bleiglätte saugt sich in die Unterlage, weshalb man durch Neigen des Tiegels den Ort des Regulus zuweilen verändert. Man bläst, bis die Grösse des Regulus nicht mehr abnimmt, zuletzt stark, wobei Oxydhäute das Metall in der Richtung des oxydierenden Zuges überlaufen, und Bleioxyd sich an der entgegengesetzten Seite in dunkelbraunen, kupferhaltigen Krystallen absetzt. Den Schluss erkennt man am Verschwinden der zuletzt auftretenden regenbogenartig gefärbten Oxydhäutchen.

Man schmilzt das erhaltene, noch schwach kupferhaltige Silber in gleicher Weise nochmals mit 1 g Blei und treibt das Blei auf einer neuen Knochenasche unterlage fast völlig ab („Haupttreiben"). Man entfernt von dem erstarrten Regulus anhaftende Knochenasche dadurch, dass man das mit einer Pinzette gehaltene Silberkorn mit einem Hammer zum Würfel schlägt, und treibt auf einer dritten Unterlage das letzte Blei ab („Feintreiben"). Man wägt das Silberkorn und prüft auf Gewichtskonstanz: bei nochmaligem Schmelzen auf neuer Knochenasche mus diese frei von Bleioxyd bleiben, und das Gewicht des Silbers nur wenig (durch Verdampfen) abnehmen. Ausbeute: 96—97 % des wirklichen Silbergehaltes. Gesamtdauer des Versuchs eine Stunde.

Elektrochemische Metallgewinnung

Nr. 14. Lithium, durch Elektrolyse geschmolzenen Lithiumchlorids[1])

Leitet man in eine Schmelze von Lithiumchlorid, in welcher ähnlich, wie in einer wässerigen Lösung eine partielle elektrolytische Dissoziation vorhanden ist, einen elektrischen Strom, so tritt nach der folgenden Gleichung, in welcher $\oplus$ und $\ominus$ bestimmte Elektrizitätsmengen bedeuten sollen, Abscheidung von elementarem Chlor und Lithiummetall ein:

$$Li\oplus + \ominus = Li + \oplus\ominus$$ (Vorgang an der Kathode.)

Lithium-ion — negative Elektrizität — neutrale Elektrizität

$$Cl\ominus + \oplus = Cl + \oplus\ominus$$ (Vorgang an der Anode.)

Chlor-ion — positive Elektrizität — neutrale Elektrizität

Da nach dem Gesetze von Faraday gleiche Elektrizitätsmengen äquivalente Stoffmengen abzuscheiden vermögen, und zwar, wie die Messungen ergeben haben, in der Zeiteinheit einer Sekunde durch 96540 Amp. 1 g-Äquivalent eines Stoffes elektrolytisch entladen wird[2]), so liefert die genannte Formelgleichung die Ausbeute an Lithium, die im günstigsten Falle, d. h. bei völliger Ausnutzung des eingeleiteten Stromes, für die Zwecke der elektrolytischen Trennung zu erhalten ist. Innerhalb einer Stunde würde z. B. bei andauernder Verwendung eines Stromes von 1 Amp. $\frac{7{\cdot}03 \cdot 3600}{96540} = 0{\cdot}262$ g Lithium metallisch abgeschieden werden.

Zur Ausführung elektro-präparativer Versuche bedient man sich allgemein der folgenden Versuchsanordnung, die im Prinzipe der bei der Elektroanalyse üblichen gleicht (Fig. 8). In einen Stromkreis werden hintereinander der elektrolytische Trog, ein Ampèremeter und ein Regulierwiderstand geschaltet. Die Polklemmen des elek-

[1]) W. Borchers, Elektrometallurgie, 3. Aufl. 1903, S. 20. K. Heumann, Anleitung zum Experimentieren. Herausgeg. von O. Kühling, 3. Aufl., 1904, S. 619.

[2]) 1 Ampèresekunde = 1 Coulomb; 96540 Coulombs gleich einem Farad. Vgl. Zeitschr f. Elektroch. 9, 686 (1903).

trolytischen Troges können mit einem Voltmeter zur Messung der Klemmenspannung verbunden werden. Das Ampèremeter muss während der Elektrolyse dauernd eingeschaltet bleiben. Die Messung der Voltzahl wird nur von Zeit zu Zeit ausgeführt und ist zur Beurteilung des Reaktionsverlaufs beim Arbeiten nach bekannten Versuchsvorschriften von weniger hoher Bedeutung. Als Stromquelle für das Laboratorium dienen Akkumulatoren; zur Messung von Stromstärke und Spannung genügen durchaus die einfacheren Instrumente, die eventuell mit Präzisionsinstrumenten zu vergleichen sind[1]).

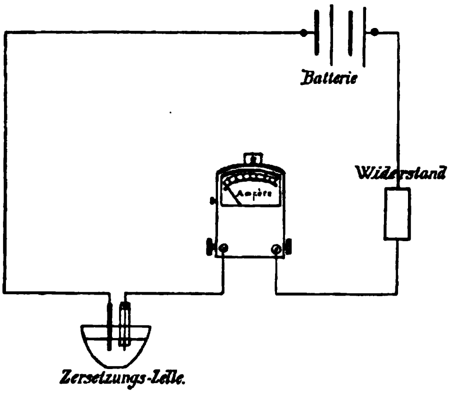


Fig. 8.
Schaltung für elektrochemische Metallgewinnung

Als Elektrolyt verwendet man, wie stets bei der Darstellung wasserzersetzender Metalle, eine geschmolzene Verbindung, deren Schmelzpunkt zweckmässig durch Beimengungen erniedrigt wird[2]). Man schmilzt in einem Porzellantiegel von ca. 6—8 cm Höhe und 9 cm Weite etwa 30 g getrocknetes Lithiumchlorid und 30 g trockenes Kaliumchlorid mit einem Dreibrenner zusammen und erhält die Masse während der Elektrolyse eben flüssig. Es genügt dazu eine geringere Brennerhitze, da der Strom zur Erwärmung beiträgt. In die Schmelze taucht, mit der positiven Elektrode der Batterie verbunden, ein 0·8 cm starkes Stück Bogenlampenkohle, die von dem sich entwickelnden Chlor nicht angegriffen wird. Als Kathode dient ein 0·3 cm starker Eisendraht, der von einem 2 cm weiten Glasrohre umgeben ist. Oben ist das Glasrohr mit einem Stopfen, der zugleich dem Eisendrahte als Führung dient, verschlossen. Der untere, offene Teil des Glasrohres reicht etwa 1 cm in die Schmelze hinein; der Eisendraht selbst taucht noch etwa 0·3 cm tiefer

---

[1]) Über die technische Metallurgie vgl. besonders Borchers. Als Anleitung für die Ausführung elektro-präparativer, meist nicht metallurgischer Versuche ist besonders auf K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate, Halle 1902, zu verweisen. Vgl. ferner Ausführliches über Theorie und Praxis der angewandten Elektrochemie in G. Bredigs Handbuch der angew. physik. Chemie: F. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, Leipzig 1905; ferner R. Lorenz, Die Elektrolyse geschmolzener Salze, Halle 1905.

[2]) Über die Reindarstellung von Lithium aus Lithiumbromid in grösserem Massstabe vgl. O. Ruff, O. Johannsen, Zeitschr. f. Elektroch. 12, 186 (1906).

(vgl. Fig. 8). In dem Raume zwischen Eisendraht und Glasrohr sammelt sich das Lithiummetall an und bleibt durch den Glasmantel gegen Verstäubung innerhalb des Elektrolyten ziemlich geschützt. Nunmehr wird der Strom geschlossen, der Widerstand so reguliert, dass das Ampèremeter 6—10 Ampère anzeigt, und die Zeit abgelesen. Zur Erreichung dieser Stromstärke darf die Spannung der Stromquelle, die den Widerstand des Elektrolyten zu überwinden hat, nicht zu gering sein; sie wird im vorliegenden Falle etwa 7—12 Volt (3—6 hintereinander geschaltete Akkumulatoren) betragen müssen. Während der Elektrolyse notiere man häufig Zeit und Ampèrezahl und berechne daraus die insgesamt verwandten Ampèresekunden, indem man das Mittel der annähernd konstant gehaltenen Ampère mit den Sekunden multipliziert.

Man beobachtet, wie sich bei mässig starker Reaktion und ohne allzu störende Chlorentwicklung zwischen Kathode und Glasrohr metallisches Lithium ansammelt. An der Anode treten zeitweise Lichtbogen auf, die vermutlich dadurch entstehen, dass sich um die Kohleelektrode eine isolierende Chlorgashülle bildet, ein Umstand, der starkes Zurückgehen der Stromstärke zur Folge hat; man schaltet auf einen Augenblick den Strom aus, wodurch die Störung leicht beseitigt wird. Nach etwa 20 Minuten hat sich reichlich Lithium angesammelt; man hebt alsdann die Kathode aus der Schmelze so heraus, dass man das Herabfallen von Metall durch Darunterhalten eines eisernen Löffels verhindert (recht zweckmässig sind hierzu die für Vorlesungsversuche dienenden sogenannten Phosphorlöffel), und taucht das Ganze in Petroleum. Nach dem Erkalten schneidet man das gewonnene Lithium sorgfältig mit einem Messer aus dem Glasrohre heraus und bringt es in Petroleum zur Wägung. Die erhaltene Ausbeute in Prozenten der nach der verwendeten Ampèresekundenzahl zu erwartenden theoretischen Menge gegenüber — d. h. die „Stromausbeute“ — beträgt etwa 70%.

Das erhaltene Lithium ist durch etwas Kalium verunreinigt. Man bestimme das spezifische Gewicht in Petroleum von bekannter Dichte mittels eines Pyknometers. Zu diesem Zwecke wägt man das Pyknometer 1. leer, 2. mit Petroleum gefüllt, 3. mit dem Lithium beschickt, 4. mitsamt dem Lithium und so viel Petroleum, dass das Pyknometer völlig gefüllt ist. Die Differenz der um das Gewicht des verwandten Lithiums verminderten Wägung 4 und der Wägung 2 liefert das Gewicht des von dem Metalle verdrängten Petroleums. Das bekannte oder noch zu ermittelnde spezifische Gewicht des Petroleums liefert hieraus das Volumen dieser Petroleummenge und damit das Volumen des verwandten Lithiumstückes. Die Dichte des reinen Lithiums beträgt 0·534.

Kapitel II

Zustandsänderungen

Im ersten Kapitel sind bereits die Änderungen des Aggregatzustandes berührt; zu den Zustandsänderungen gehören ferner: die Polymerisationen und Dissoziationen, ferner die Bildung allotroper, passiver, amorpher und kolloidaler Modifikationen. Diese Erscheinungen sind, von wenigen Ausnahmen abgesehen, auf keine bestimmte Stoffklasse beschränkt.

Polymerisation und Dissoziation

Polymerisationen und Dissoziationen lassen sich, soweit sie bei gasförmigen oder gelösten Stoffen eintreten, molekulartheoretisch vollständig deuten. Man bezeichnet als Polymerisation die Zusammenlagerung gleichartiger Stoffteilchen zu einem grösseren Atomverbande und den entgegengesetzten Vorgang als Dissoziation. Beide können nachgewiesen werden, wenn man die Molekulargewichte der vergasten oder gelösten Stoffe bestimmt. Bei hoher Temperatur dissoziiert z. B. das zweiatomige Jodmolekül in die Atome; bei der Abkühlung polymerisieren sich die Atome wiederum zu den Molekülen der ursprünglichen Art:

$$J_2 \underset{\text{Polymerisation}}{\overset{\text{Dissoziation}}{\rightleftarrows}} 2J$$

In ähnlicher Weise bildet Ferrichloriddampf bei hoher Temperatur einfache, bei niedriger Temperatur Doppelmoleküle:

$$Fe_2Cl_6 \underset{\text{Polymerisation}}{\overset{\text{Dissoziation}}{\rightleftarrows}} 2FeCl_3$$

Von der Beschreibung hierher gehörender Versuche ist Abstand genommen; über den Begriff der Dissoziation in erweiterter Bedeutung vgl. den allgemeinen Abschnitt des Kapitels III, den Abschnitt über Säuren, Basen und Salze, sowie Versuch Nr. 34.

Allotropie[1])

Viele feste Stoffe treten unter bestimmten Bedingungen in zwei oder mehr durch Farbe, Dichte, Krystallform, Löslichkeit und andere physikalische Eigenschaften unterschiedenen Formen auf (allotrope Modifikationen). Die bekanntesten Beispiele bilden Kohlenstoff und Phosphor.

Ebenso wie Aggregatzustände durch eine bestimmte Temperaturgrenze, die sich mit dem Drucke verschiebt, voneinander getrennt sind, findet sich auch für

---

[1]) Man vergleiche über Allotropie B. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte, Bd. I, S. 109 (1901).

die gegenseitige Umwandlung zahlreicher allotroper Formen ein bestimmter, vom Drucke abhängiger Temperaturpunkt, unterhalb dessen die eine, oberhalb dessen die andere Form beständig ist: „Umwandlungstemperatur“.

Neben dieser Art von Allotropie, die man, weil beide Formen sich gegenseitig ineinander umwandeln und bei der Umwandlungstemperatur nebeneinander existieren können, als „Enantiotropie“ bezeichnet, gibt es noch eine zweite Art: die „Monotropie“. Monotrop sind zwei Modifikationen, von denen die eine in die andere, diese aber direkt nicht in die erste zurückverwandelt werden kann. Sie besitzen keinen Umwandlungspunkt; die eine Form ist unter allen Umständen weniger stabil als die andere und daher nur wegen der grossen Langsamkeit der Umwandlung zu beobachten.

Ein Beispiel von Enantiotropie liegt beim Schwefel vor, der über 96° monoklin, unter 96° rhombisch ist. Ein Beispiel von Monotropie liefert Chlorjod, *ClJ*, dessen labile Form bei 14°, dessen stabile Form bei 27° schmilzt. Vgl. auch Nr. 55.

Die Energiedifferenz zwischen allotropen Modifikationen, die in der Umwandlungswärme gemessen werden kann, entspricht ganz und gar der zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustande bestehenden.

Zur Bestimmung des Umwandlungspunktes kommen vorwiegend folgende Methoden in Anwendung:

1. Die thermische Methode. Man bestimmt den Punkt, an welchem infolge freiwerdender oder verbrauchtwerdender Umwandlungswärme eine Verzögerung in der Abkühlungs-, bzw. Erwärmungsgeschwindigkeit eintritt; vgl. die Schmelzpunktsbestimmungen des Zinns, Nr. 6, ferner Nr. 15 und 16.

2. Die dilatometrische Methode, die auf dem Vergleiche der Dichte, bzw. des Volumens diesseits und jenseits des Umwandlungspunktes beruht.

3. Die optischen Methoden, die häufig in sehr scharfer Weise den Wechsel des Krystallsystems oder der Farbe im Umwandlungspunkte zu beobachten gestatten (Nr. 17).

4. Elektrische Methoden. a. Man trägt die bei verschiedenen Temperaturen gemessene Leitfähigkeit eines Stoffes als Temperaturfunktion graphisch auf und ermittelt den Knickpunkt der Kurve.

b. Man prüft, bei welcher Temperatur die Potentialdifferenzen zwischen den beiden Modifikationen und einem gemeinsamen Elektrolyten gleich sind, d. h. die elektromotorische Kraft eines aus beiden Modifikationen und dem gemeinsamen Elektrolyten aufgebauten „Umwandlungselementes“ gleich Null wird.

Nr. 15. Allotropie des Silbersulfids[1]

Silbersulfid hat einen Umwandlungspunkt etwas oberhalb 170°, der sowohl elektrisch durch Widerstandsbestimmungen, als auch thermometrisch bestimmt werden kann. Da Überschreitungserscheinungen nicht sehr ausgeprägt sind, erhält man Knicke sowohl auf der Abkühlungskurve, wie der Erhitzungskurve; bei der ersteren liegt der Knickpunkt natürlicherweise tiefer als bei der zweiten.

Zur Bereitung von Silbersulfid fällt man eine Lösung von etwa 20 g Silbernitrat in 300—400 ccm Wasser in der Wärme mit Schwefel-

[1]) W. Hittorf, Pogg. Ann. 84, 25 (1851). Neuere Messungen vgl. W. Mönch, Neues Jahrb. f. Mineralogie, Beilage-Band 20, 365 (1905). Dissert., Göttingen 1905.

wasserstoff und wäscht den Niederschlag durch Dekantieren aus. Man trocknet das abgesaugte Präparat im Wasserdampfschranke. Das Silbersulfid ist nicht absolut frei von beigemengtem Schwefel.

Etwa 8 g Silbersulfid werden in einem Probierglase mit eingesenktem Thermometer in einem als Luftbad dienenden, mit Asbestdeckel verschlossenen Porzellantiegel auf etwa 290° erhitzt. Dabei sublimiert etwas Schwefel, was den Versuch nicht stört. Dann werde das Probierglas schnell in ein kleines Becherglas mit Paraffin oder Schwefelsäure von etwa 145° gebracht, das während des Versuche innerhalb

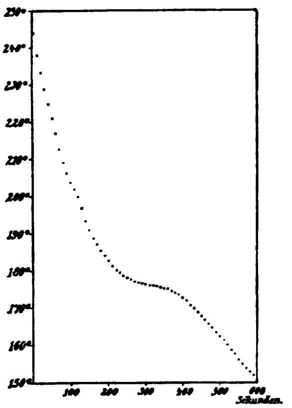


Fig. 9. Abkühlungskurve

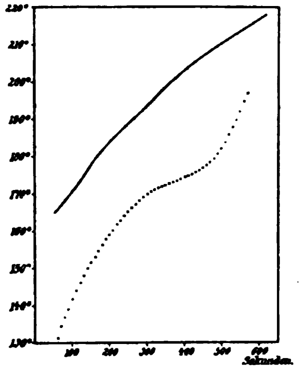


Fig. 10. Erhitzungskurve

weniger Grade auf konstanter Temperatur gehalten werden muss. Man liest die Temperaturen alle 10 Sekunden ab und stellt das Resultat graphisch dar (Fig. 9).

Wenn die Temperatur auf etwa 130° gefallen ist, erhitzt man zur Aufnahme der Erhitzungskurve das Bad so, dass seine Temperatur der des Sulfids um 20 oder 30°, während einer Beobachtungsserie aber um eine konstante Temperatur vorauseilt, und macht die Ablesungen (Fig. 10); die ausgezogene Kurve in Fig. 10 gibt die Badtemperaturen, die gepunktete die abgelesenen Temperaturen des Silbersulfids. Besonders scharf erscheint hierbei der Punkt, bei dem die Umwandlung beendet ist, und ein schnelles Ansteigen des Thermometers beginnt.

Nr. 16. Allotrope Modifikationen des Schwefels[1])

Monokliner Schwefel besitzt die Dichte 1·96 und den Schmelzpunkt 120°; rhombischer Schwefel die Dichte 2·06 und den Schmelzpunkt 115°. Wird Schwefel

---

[1]) E. Mitscherlich, Abhandl. d. Kgl. pr. Akad. d. Wiss. Berlin 1822—1823 S. 44, 26. Juni 1823. Vgl. die einschlägige Darstellung bei W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, S. 262 (1900).

aus Schwefelkohlenstoff krystallisiert, so erhält man den rhombischen Schwefel, der sich bei Zimmertemperatur beliebig lange unverändert aufheben lässt. Lässt man Schwefel aus dem Schmelzflusse krystallisieren, so entsteht kein rhombischer Schwefel, sondern gewöhnlich die monokline Modifikation, die sich einige Zeit auch unterhalb der Umwandlungstemperatur als nicht stabile Form hält, da die Umwandlung nur langsam vonstatten geht. Ausserdem sind sechs bis sieben weitere allotrope Formen des Schwefels auf krystallographisch-optischem Wege nachgewiesen worden[1]).

Monokliner Schwefel. Umwandlung in rhombischen Schwefel. ca. 7 g Schwefel werden in einem Probierglase bis zum Schmelzen und Beginn der Dunkelfärbung (140—150°) erhitzt; in die Schmelze wird ein Thermometer getaucht und festgeklammert. Lässt man nun in einem 80—90° warmen Schwefelsäurebade (kleines Becherglas) abkühlen und hebt bei etwa 110° durch Eintauchen eines Glasfadens die Unterkühlung auf, so erstarrt der Schwefel zu wachsgelben, durchsichtigen, monoklinen Nadeln, wobei die gleichzeitig frei werdende Schmelzwärme die Temperatur um einige Grade erhöht. Bis zum nächsten Tage, schneller nach Befeuchten der abgekühlten Masse mit etwas Schwefelkohlenstoff, werden die Krystalle hellgelb und undurchsichtig; sie sind in ein Aggregat von rhombischen Kryställchen übergegangen.

Umwandlung von rhombischem Schwefel in monoklinen. Man erhitzt einige klare Krystalle von rhombischem Schwefel in einem Probierglase, das in ein Becherglas mit kochender starker Kochsalzlösung (Temperatur 108—112°) eintaucht, während 2—3 Stunden, wobei von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser ersetzt werden muss. Die Schwefelkrystalle werden allmählich trüb und gehen schliesslich völlig in eine mürbe, matthellgelbe Masse von monoklinem Schwefel über.

Messung des Umwandlungspunktes durch die Erhitzungskurve. Die Aufnahme der Erstarrungskurve mit primitiven Hilfsmitteln liefert weder einen exakten Erstarrungspunkt, da dieser von der Temperatur abhängig ist, auf welche der Schwefel vorher erhitzt war, noch bekommt man einen scharfen Umwandlungspunkt wegen der Fähigkeit des monoklinen Schwefels, sein Existenzgebiet in der erwähnten Weise zu überschreiten. Beide Werte lassen sich indessen etwa innerhalb 5° festlegen, wenn man die Geschwindigkeit misst, mit welcher sich rhombischer Schwefel bei gleichmässiger Wärmezufuhr erhitzt.

Man schmilzt in einem Probierglase etwa 7 g Schwefel, senkt ein Thermometer in die Schmelze, lässt erstarren und überlässt das Ganze

[1]) R. Brauns, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Beilage-Band 13, 39 (1900).

am besten nach Benetzung mit etwas Schwefelkohlenstoff bis zum nächsten Tage sich selbst. Zweckmässig bereitet man sich ausserdem noch ein bis zwei weitere Kontrollröhren in gleicher Weise. Man erhitzt ein solches Probierglas im Schwefelsäurebade, so dass die mit einem zweiten Thermometer gemessene Temperatur des Bades um etwa 15° der Innentemperatur vorauseilt und in 10 Sekunden im Maximum um etwa 1° steigt. Man liest das Thermometer von etwa 60—130° alle 10 Sekunden ab und trägt die erhaltenen Werte mit den dazugehörigen Zeiten auf Koordinatenpapier auf. Das Ansteigen der Temperatur wird, der verbrauchten Umwandlungswärme entsprechend, zwischen 95 und 100° (Umwandlungspunkt) verlangsamt. Im weiteren Verlaufe der Kurve nimmt die Temperatur nur mässig schnell zu, teils weil die Umwandlung andauert, teils weil Schmelzen beginnt, bis oberhalb eines Punktes zwischen 115 und 120° (Schmelzpunkt) sich die nunmehr flüssige Masse schneller erwärmt.

Man lasse die Schmelze sich abkühlen, impfe zwischen 110 und 100°, lasse weiter bis gegen 60° abkühlen und wiederhole den Versuch. Diesmal bleibt, da nur die monokline Modifikation vorhanden ist, der Umwandlungspunkt aus; der Schmelzpunkt dagegen tritt, wenn auch, wie bei dem vorigen Versuche, unscharf auf.

Nach neueren Untersuchungen [1]) scheint es möglich, die eigentümliche Veränderung, die geschmolzener Schwefel bei weiterem Erhitzen in seiner Konsistenz und Farbe erleidet, mit der Existenz allotroper, flüssiger Modifikationen in Verbindung zu bringen. Es wäre dies, abgesehen von den sogenannten „flüssigen Krystallen", das erste Beispiel einer Allotropie im flüssigen Zustande. Doch gehen zurzeit die Ansichten über die Deutung dieser Erscheinungen noch auseinander.

Erhitzt man Schwefel im Probierglase mit eingesenktem Thermometer, so findet man, dass oberhalb 160° die Masse dunkel und so zähe wird, dass man das Glas umkehren kann, ohne dass der Schwefel herausfliesst.

Nr. 17. Umwandlungspunkt des Cupromercurijodids, $Cu_2[HgJ_4]$ [2]), und des Silbermercurijodids, $Ag_2[HgJ_4]$

Man stellt zunächst durch Fällen einer Lösung von 6·8 g Mercurichlorid mit einer Lösung von 8·3 g Kaliumjodid Mercurijodid her, wäscht den Niederschlag durch einmaliges Dekantieren mit Wasser aus und löst ihn mit 8·3 g Kaliumjodid in 50 g Wasser auf. Die filtrierte Lösung wird mit einer ebenfalls filtrierten, konzentrierten Lösung von

[1]) A. Smith, W. B. Holmes, Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 469 (1903); 52, 602 (1905); 54, 257 (1906). F. Hoffmann, R. Rothe, ibid. 55, 113 (1906). A. Smith, C. M. Carson, ibid. 57, 685 (1907).

[2]) E. Meusel, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 3, 123 (1870).

12 g Kupfervitriol gemischt, und zur Reduktion des Cuprisalzes Schwefeldioxyd aus Natriumsulfit und Schwefelsäure (vgl. S. 66 Anmerk.) eingeleitet. Es fällt ein hellroter Krystallniederschlag, etwa von dem Aussehen des Mercurijodids. Man saugt ihn ab, wäscht ihn gründlich mit Wasser aus und trocknet ihn im Wasserdampftrockenschranke. Ausbeute etwa 20 g.

Cupromercurijodid wandelt sich bei etwa 71° in eine schwarze Modifikation um. Die Farbänderung kann man beobachten, wenn man eine Messerspitze des Präparats im Probierglase über freier Flamme mässig erhitzt; beim Abkühlen geht die schwarze Farbe in die rote zurück. Zur Messung der Umwandlungstemperatur erhitzt man eine Probe des Salzes in einem trockenen Probierglase langsam in einem Becherglase voll Wasser und liest die Temperatur des Wasser an einem eingetauchten Thermometer, das zugleich zum Umrühren dient, ab. Durch mehrfache Kontrolle erhält man die Umwandlungstemperatur ziemlich genau.

Auch das Silbersalz der Mercurijodwasserstoffsäure besitzt einen durch Farbumschlag gekennzeichneten Umwandlungspunkt zwischen 40 und 50°. Unterhalb dieser Temperatur ist das Salz gelb, oberhalb rot.

Man fällt einige Kubikzentimeter Mercurichloridlösung mit Kaliumjodidlösung und löst den Niederschlag im Überschusse des Fällungsmittels. Dann fügt man einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu und beobachtet, ohne erst abzufiltrieren, die Farbänderung des ausgefallenen Niederschlages beim Erhitzen und Abkühlen des Probierglases. Dieser Umwandlungspunkt ist weniger scharf als der des Kupfersalzes[1]).

Passiver Zustand[2])

Der Übergang einiger Metalle, besonders von Chrom und Eisen, in den passiven Zustand ist eine von der Allotropie verschiedene Zustandsänderung, deren Deutung noch strittig ist. Passive Metalle sind auf ihrer Oberfläche edler als die gewöhnlichen Metalle, wie aus ihrer herabgesetzten Reaktionsfähigkeit und ihrem elektrochemischen Verhalten hervorgeht; im Äusseren unterscheiden sie sich nicht von den gewöhnlichen Metallen.

Man erhält Metalle mit passiver Oberfläche durch Behandeln mit Salpetersäure oder anderen oxydierenden Flüssigkeiten, oder durch anodische Oxydation.

Nr. 18. Passives Eisen

Man bereitet drei Bechergläser vor: ein kleines mit konzentrierter Salpetersäure, ein grosses mit Wasser und ein kleines mit Cuprisulfat-

[1]) Vgl. B. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte (1901) Bd. I, S. 118, Fig. 27.

[2]) Literatur sehr umfangreich. Man vgl. z. B. das Referat von O. Sackur, Chem. Zeitg. 28, 954 (1904). Ferner Zeitschr. f. Elektrochemie 12, 637 (1906).

lösung. Man taucht nun ein an einem Platindrahte hängendes 4—5 cm langes Eisenstück (etwa eine dicke, eiserne Schraube) völlig in die Salpetersäure, zieht es vorsichtig aus der Säure, taucht es zum Abspülen in das Wasser und schliesslich in die Cuprisulfatlösung, indem man jedesmal sorgfältig ein Berühren oder ein Anstossen der Eisenstücke vermeidet. Wenn man es jetzt vorsichtig aus der Kupfersalzlösung hebt, so zeigt es die graue Eisenfarbe; das passive Metall hat nicht mit dem Cuprisulfat reagiert. Die Umsetzung erfolgt aber sofort, wenn man den passiven Zustand zerstört, etwa dadurch, dass man das Eisen mit einem Glasstabe stark anschlägt. Von dem Punkte aus, an dem das Eisenstück getroffen ist, überzieht es sich mit einer Kupferhaut, die sich aus der anhaftenden Kupfersalzschicht niederschlägt.

Der Versuch kann sofort wiederholt werden, da die Kupferschicht sich in der konzentrierten Säure schnell auflöst. Der Versuch ist bei Verwendung eines grösseren Stückes Eisenblech und entsprechender Mengen von Reagenzien gut zu Vorlesungszwecken geeignet.

Amorpher Zustand[1])

Beim Erstarren geschmolzener Stoffe macht sich ganz allgemein eine Überschreitung des Erstarrungspunktes, die Unterkühlung, bemerkbar. Vielfach kann dieser Zustand, wie schon früher erwähnt, durch Impfen beseitigt werden. In anderen Fällen bleibt die Unterkühlung weit unter dem eigentlichen Erstarrungspunkte bestehen; es tritt nur äusserst langsam, bzw. überhaupt nicht merklich, ein Übergang in die krystallisierte Form ein. Man bezeichnet solche stark unterkühlte Flüssigkeiten als amorphe Stoffe, wenn sie, wie z. B. das Glas oder der Obsidian, eine derartige Zähigkeit erlangt haben, dass sie einen durchaus starren Eindruck machen. Der amorphe, starre Zustand ist demnach durch keine Diskontinuität vom flüssigen, wohl aber durch eine solche vom starren, krystallisierten Zustande getrennt. Durch gewisse Kunstgriffe, namentlich andauerndes Erhitzen auf eine nahe unter dem Schmelzpunkte liegende Temperatur kann die Krystallisationsgeschwindigkeit vergrössert werden, „Entglasen" des Glases. Bei Stoffen, die sowohl krystallinisch wie amorph erstarren können, erhält man deswegen um so reichlicher Krystalle, je langsamer abgekühlt wird.

Nr. 19. Amorpher Schwefel[2])

Man destilliert aus einer kleinen Retorte 40 g Schwefel und lässt das sich im Halse der Retorte verdichtende Destillat zur Hälfte in ein Gemisch von Eis und Wasser, zur Hälfte in kochendes Wasser fliessen. Man befreit die Präparate mit Filtrierpapier äusserlich möglichst von

---

[1]) Vgl. besonders G. Tammann in den Bänden der Zeitschr. f. physik. Chemie **23—29**, speziell **25**, 441 (1898). Zeitschr. f. Elektrochemie **10**, 532 (1904).

[2]) Nach F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **18**, 365 (1898).

Wasser und erhitzt sie einige Stunden zum weiteren Trocknen auf etwa 50—60°. Am nächsten Tage extrahiert man von beiden Präparaten je 5—10 g in einer vorher leer gewogenen Papierhülse (von Schleicher und Schüll, Düren) mit Schwefelkohlenstoff im Extraktionsapparate und wägt die Hülse mit dem nicht gelösten Schwefel nach dem Trocknen zurück. Der langsam abgekühlte Schwefel löst sich fast völlig, da er in den schwefelkohlenstofflöslichen, rhombischen Schwefel übergegangen ist: die abgeschreckte Probe hinterlässt etwa 30–50 % amorphen, schwefelkohlenstoffunlöslichen Schwefel.

Wird ein Gemisch von Schwefel und etwas Ammoniumcarbonat in Eiswasser destilliert und der überdestillierte Schwefel in der beschriebenen Weise behandelt, so erhält man etwa 90 % löslichen, rhombischen Schwefel, da die Gegenwart von Ammoniak[1]) die Umwandlung katalytisch beschleunigt.

Kolloidaler Zustand[2])

Einer grossen Anzahl hauptsächlich amorpher organischer Stoffe kommt das Vermögen zu, sich mit Wasser weitgehend zu anscheinend homogenen Lösungen zu mischen, die sich durch abnorm geringes Diffusionsvermögen, geringen osmotischen Druck und die Unfähigkeit zu dialysieren von den echten Lösungen der „Krystalloide“ unterscheiden [kolloidale Lösungen; Graham 1862][3]). Kolloidale Lösungen bezeichnet man auch je nach der Art des Lösungsmittels als „Hydro“-, „Alko“-„Sole“. Wird der gelöste oder, wie man zum Unterschiede besser sagt „pseudo“-gelöste Stoff vom Lösungsmittel getrennt, so hat er häufig das Vermögen, wiederum kolloidale Lösungen zu geben, nicht eingebüsst (reversible Kolloide). Im Gegensatze hierzu können zahlreiche, und zwar besonders unorganische Stoffe, denen die Fähigkeit von selbst Pseudolösungen zu liefern, abgeht, durch bestimmte Kunstgriffe in kolloidale Lösung gebracht werden; werden diese Pseudolösungen zerstört, so kann sich der Stoff nicht wieder von selbst lösen (irreversible Kolloide).

Lösungen irreversibler Kolloide werden erhalten, indem man den betreffenden Stoff elektrisch unter Wasser zerstäubt (Bredig) (Nr. 20), indem man ihn in wässeriger Lösung durch chemische Umsetzungen darstellt und seine Ausscheidung durch gewisse Vorsichtsmassregeln verhindert (Nr. 21; Nr. 24 Anm. Zirkonoxydhydrosol; Nr. 25), oder indem man den festen Stoffen durch bestimmte Vorbehandlung, z. B. mit kleinen Mengen Alkali oder Säure ein Lösungsvermögen erteilt; dieser letzte Vorgang wurde von Graham mit dem Vorgange der Verdauung verglichen und Peptisierung genannt (Nr. 25 Zinnoxydhydrosol).

---

[1]) Näheres vgl. A. Smith, C. M. Carson, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 685 (1907).

[2]) Über die Literatur vgl. G. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901. A. Lottermoser, Anorganische Kolloide, Stuttgart 1901. A. Müller, Theorie der Kolloide, Leipzig und Wien 1903. Literaturverzeichnis: A. Müller, Zeitschr. f. anorg. Chemie 39, 121 (1904). W. Biltz, Chem.-Zeitg. 29, 325 (1905). R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905.

[3]) Th. Graham, Liebigs Ann. 121, 1 (1862); 135, 65 (1865).

Durch eine optische Methode [ultramikroskopische Untersuchung][1]) wurde bewiesen, dass viele dieser kolloidalen Lösungen Suspensionen äusserst kleiner Teilchen darstellen, deren Grösse man bis zu einem Durchmesser von etwa 6 $\mu\mu$ herab hat messen können. Hierdurch wird die anfänglich sehr rätselhafte Tatsache der Existenz von Lösungen allgemein als unlöslich bekannter Stoffe, wie Gold, Platin oder der Schwermetallsulfide verständlich.

Viele irreversible Kolloide scheiden sich aus ihren Lösungen in voluminöser, stark wasserhaltiger Form ab (Hydrogelzustand). Solche Hydrogele, z. B. von Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Siliciumoxyd, erhält man auch unmittelbar durch chemische Abscheidung der Stoffe aus Lösungen. Da diese Niederschläge sehr viel mehr Wasser enthalten, als ihnen einer Hydroxydformel [$Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Si(OH)_4$] nach zukäme, und sich ihr Wassergehalt keineswegs in der Weise entziehen lässt, wie chemisch gebundenes Wasser (vgl. den theoretischen Abschnitt Hydrate vor Nr. 144), so bezeichnet man sie mit van Bemmelen[2]) richtiger als „Oxydhydrogele" oder mit ihrem alten Namen als „Oxydhydrate".

Die Überführung aus dem Hydrosolzustand in den Hydrogelzustand wird am einfachsten durch Elektrolytzusatz bewirkt (Nr. 21). Manche kolloidale Lösungen sind gegen Elektrolyte äusserst empfindlich (Goldlösungen Nr. 25); das Hauptaugenmerk bei ihrer Darstellung muss daher auf Fernhaltung unnötiger Elektrolyte gerichtet sein. Auch reversible Kolloide können durch grosse Mengen von Elektrolyten aus ihren Lösungen abgeschieden werden; man nennt den Vorgang „Aussalzen" und wendet ihn zum Fällen von Eiweisskörpern und Farbstoffen an (Nr. 24).

Adsorptionsverbindungen

Das Adsorptionsvermögen ist die Fähigkeit gewisser Stoffe von grosser Oberfläche (z. B. Holzkohle), andere gasförmige oder gelöste Stoffe auf sich zu kondensieren. Die Adsorption kennzeichnet sich dadurch als eine von dem Vorgange der Lösung (Absorption) durchaus verschiedene Naturerscheinung eigener Art[3]).

Nachdem besonders durch van Bemmelen gezeigt worden war, dass die typischen Kolloide ein besonders hohes Adsorptionsvermögen besitzen, und dass ein solches auch organisierten Stoffen, wie der Pflanzenfaser oder den Resten organisierter Stoffe, wie dem Humus, zukommt, schloss man solche Stoffgattungen den Kolloiden an, zumal auch ihnen im Gegensatze zu den Krystalloiden eine bestimmte, durch eine starre Oberfläche begrenzte Gestalt fehlt.

Adsorption findet unter anderem statt 1. zwischen Flüssigkeiten und festen Stoffen (Festhaften von Feuchtigkeit; Festhaften von Wasser in Hydrogelen). 2. Zwischen gelösten Stoffen und festen Kolloiden (Nr. 22 und 23). 3. Als Einzelfall von 2. zwischen gelösten Elektrolyten und festen Substraten (Mitreissen von Salzen bei Fällungsreaktionen; Haften von Düngesalzen im Ackerboden). 4. Zwischen reversibel gelösten Kolloiden und festen Substraten (zahlreiche Färbeprozesse; Nr. 24). Die entstandenen Gebilde nennt man Adsorptionsverbindungen.

---

[1]) H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Ann. d. Physik [4] 10, 1 (1903).

[2]) Vgl. Literatur bei J. M. van Bemmelen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 467 (1894).

[3]) Vgl. W. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie, 2. Aufl. Bd. I, 1084 (1891). Bd. II, 3. Teil: Verwandtschaftslehre, 2, 217 (1906).

Für viele Adsorptionsvorgänge gelten gesetzmässige Beziehungen zwischen der Konzentration der Lösung des zu adsorbierenden Stoffes und der Zusammensetzung der Adsorptionsverbindung. Die Adsorption wirkt relativ um so stärker, je schwächer die Konzentration ist (Nr. 22). Manche Adsorptionsverbindungen sind so spezifisch (Jodstärke), dass erst durch Untersuchung dieser gesetzmässigen Abhängigkeit von Zusammensetzung und Bildungsbedingungen die Verschiedenheit den chemischen Verbindungen gegenüber festgestellt worden ist. Eine derartige Äusserung des Adsorptionsvermögens hat man auch als „Zustandsaffinität" bezeichnet.

Auch gelöste Kolloide können sich gegenseitig zu Adsorptionsverbindungen vereinigen: die gegen Elektrolyte höchst empfindlichen Goldhydrosole werden durch Zusatz gegen Elektrolyte unempfindlicher Kolloide wie Gelatine auch ihrerseits gegen Elektrolyte beständig; hieraus ist auf eine Vereinigung beider gelöster Kolloidarten zu schliessen (Nr. 25). Man nennt solche schützende Kolloide „Schutzkolloide".

Andere Kolloide wiederum vermögen sich gegenseitig aus ihren Lösungen auszufällen[1]). So wird Arsensulfidhydrosol durch Eisenoxydhydrosol bei richtigen Mischungsverhältnissen zu einer gemeinsamen Adsorptionsverbindung niedergeschlagen (vgl. auch Nr. 24, 4). Dieses Fällungsvermögen ist mit einer Eigentümlichkeit pseudogelöster Stoffe verknüpft, die sie mit den Suspensionen teilen: setzt man solche Suspensionen oder Kolloide der Einwirkung starker elektrischer Ströme aus, so tritt eine von der Ionenwanderung durchaus verschiedene Verschiebung von suspendiertem Stoff in der Flüssigkeit ein („konvektive Überführung"). Während bei Elektrolyten ein elektrischer Gegensatz zwischen den Spaltungsstücken des gelösten Stoffes besteht, existiert hier ein solcher zwischen Pseudogelöstem und Lösungsmittel. Es gilt als Regel, dass zur gegenseitigen Fällung nur diejenigen Kolloide befähigt sind, deren elektrische Ladung gegenüber dem gemeinsamen Lösungsmittel entgegengesetzt ist (Beispiel Zirkongoldpurpur Nr. 25).

Schliesslich kann man Adsorptionsverbindungen aus zwei gelösten Kolloiden auch dadurch erzeugen, dass man sie durch Elektrolytzusatz gemeinsam fällt (Beispiel Cassiusscher Goldpurpur Nr. 25).

Nr. 20. Kolloidales Platin nach Bredig[2])

Zwei in ihrem oberen Teile durch Glasrohr isolierte, ca. 0·1 cm starke, 10 cm lange Platindrähte werden an eine Starkstromleitung von etwa 110 Volt angeschlossen, und ein Widerstand und Ampèremeter eingeschaltet. Die eine festgeklammerte Platinelektrode taucht in eine mit 100—150 ccm reinem destillierten Wasser gefüllte Porzellan- oder besser Glasschale; die andere wird mit der Hand der eingetauchten unter Wasser genähert und wieder so weit entfernt, dass ein kleiner Flammenbogen entsteht. Man reguliert den Widerstand so, dass 6—10 Ampère den Stromkreis passieren[3]). Von der Kathode aus verteilt sich

[1]) W. Biltz, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 1095 (1904).

[2]) G. Bredig, Anorganische Fermente, Leipzig 1901. — Zeitschr. f. physik. Chemie **31**, 271 (1899).

[3]) Man benutze ein technisches Ampèremeter mit grossem Messbereiche und überzeuge sich vor Beginn des Versuches, dass die Sicherungen der benutzten Leitung diese Beanspruchung aushalten.

das zerstäubte Platin in graubraunen Wolken durch die Flüssigkeit. Meistens gelingt es nur kurze Zeit, den Flammenbogen zu erhalten; man nähert dann wieder vorsichtig die Elektroden und wiederholt den Versuch so oft, bis eine fast undurchsichtige Platinlösung entstanden ist, oder bis die Lösung zu warm wird. Die Platinelektrode darf stets nur an dem isolierenden Glasrohre angefasst werden. Merkt man, dass die Elektroden zusammenschmelzen, so versuche man schnell, sie auseinander zu reissen, oder schalte den Strom sofort aus. Sollte der Versuch nicht gleich gelingen, so fügt man zu dem Wasser eine Spur verdünnten Alkalis. Die von etwas grobem Platinpulver abfiltrierte Platinlösung wird zu folgenden Versuchen verwandt:

1. Einige Kubikzentimeter werden mit einem Tropfen einer verdünnten Salzlösung versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das kolloidal gelöste Metall pulverig aus (Fällungswirkung der Elektrolyte).

2. Einige Kubikzentimeter verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung werden mit etwas Platinlösung versetzt. Es tritt Zersetzung unter Aufperlen von Sauerstoffbläschen ein. Eine Kontrollprobe ohne Platin bleibt klar. Konzentriertes Wasserstoffsuperoxyd (30%ig von Merck) zersetzt sich mit Platinlösung zuerst langsam, dann unter steigender Erwärmung immer schneller und zuletzt beinahe explosionsartig heftig: Katalyse, d. h. Beschleunigung eines von selbst verlaufenden Vorganges, der Wasserstoffsuperoxydzersetzung, durch Anwesenheit eines chemisch indifferenten Stoffes, des Platins, als Katalysator.

3. Eine weitere Probe verdünnten Wasserstoffsuperoxyds werde mit einigen Tropfen Schwefelwasserstoffwasser und dann mit etwas Platinlösung gemischt. Es tritt keine Zersetzung ein: Vergiftung der Platinkatalyse, d. h. ein Katalysator verliert bisweilen seine reaktionsbeschleunigende Wirkung auf andere Stoffe durch Anwesenheit gewisser dritter, chemisch ebenfalls indifferenter Stoffe. Die katalytische Eigenschaft des Platins hängt mit einer Oberflächenwirkung des fein verteilten Stoffes, die Hemmung durch Vergiftung möglicherweise mit einer Veränderung der Oberfläche zusammen.

Nr. 21. Kolloidales Antimonsulfid[1]).

In 200 ccm Schwefelwasserstoffwasser, das ein mässig starker Schwefelwasserstoffstrom passiert, lässt man aus einem Tropftrichter langsam 200 ccm einer 1%igen, kalten Brechweinsteinlösung eintropfen. Es bildet sich Antimonsulfid, das unter diesen Bedingungen dargestellt,

[1]) Hans Schulze, Journ. f. prakt. Chemie (2) 27, 320 (1883).

nicht ausfällt, sondern kolloidal suspendiert, in tief orangeroter, in durchfallendem Lichte völlig klar erscheinender Pseudolösung bleibt. Die Lösung wird zunächst durch Einleiten von Wasserstoff von gelöstem Schwefelwasserstoff möglichst befreit und dann dialysiert. Man bringt sie dazu in einen Dialysierschlauch aus Pergament (Kühnesche Dialysierschläuche, zu beziehen von C. Desaga, Heidelberg), der U-förmig mit den Öffnungen nach oben in einen mit destilliertem Wasser gefüllten Zylinder hineinhängt. Ist der Schlauch völlig heil, so tritt von der gefärbten Lösung kaum etwas in das Aussenwasser über, während die in der Lösung noch vorhandenen Salze die Membran passieren. Man wechselt zuerst alle sechs, später alle zwölf Stunden das Aussenwasser und setzt die Dialyse etwa vier Tage fort.

Ein Teil der reinen Antimonsulfidlösung wird auf das Zehnfache verdünnt und zu folgenden Versuchen verwendet:

1. Zu drei Proben von je 20 ccm Antimonsulfidlösung tropft man unter Umschütteln aus einer Bürette so lange roh eingestellte, äquivalentnormale Lösungen von Kaliumchlorid, Bariumchlorid und Aluminiumchlorid, bis gerade völlige Fällung des pseudogelösten Sulfids erfolgt. Nötigenfalls wiederholt man den Versuch und prüft, nach welchem Zusatze die über dem Niederschlage stehende Lösung noch gelblich, nach welchem sie farblos ist. Man wird finden, dass von der Kaliumchloridlösung am meisten, von der Aluminiumchloridlösung am wenigsten verbraucht wird. Die Fällungskraft vergleichbarer Salzmengen Kolloiden von der Art des Antimonsulfids gegenüber wächst mit der Valenz des Kations.

2. Man schüttelt je 10 ccm Antimonsulfidlösung im Probierglase mit je 2, 1, 0·5, 0·2, 0·1 g festem Bariumsulfat eine Minute tüchtig durch. Der pseudogelöste Stoff wird von dem feinverteilten festen Stoffe niedergeschlagen, adsorbiert; man bestimme, wieviel Bariumsulfat gerade zu völliger Adsorption ausreicht[1]).

Man prüfe zum Vergleiche ebenso die fällende Kraft gepulverter Holzkohle und Tierkohle.

Nr. 22. Adsorption von Jod durch Kohle[2]); Adsorptionskurve

Zum genaueren Studium der Adsorptionserscheinungen eignet sich als schwer veränderlicher, meist indifferenter Stoff konstanter Oberfläche Kohle. Man beschicke vier Glasstöpselflaschen von 200 ccm Inhalt mit

[1]) L. Vanino, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 35, 662 (1902). F. W. Küster, G. Dahmer, Zeitschr. f. anorg. Chemie 34, 410 (1903).

[2]) G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie 15, 56 (1894).

je 2 g gewaschener, getrockneter und ausgeglühter Tierkohle und 50, 75, 90, bzw. 95 ccm Alkohol und füge 50, 25, 10, bzw. 5 ccm normaler alkoholischer Jodlösung hinzu, so dass das Volumen also jeweils 100 ccm beträgt, und sich die vier Proben nur in der Stärke der Jodlösung unterscheiden. Nach 24 Stunden, während deren man bisweilen die Mischungen tüchtig durchschüttelt, entnimmt man je 10 ccm der klar abgesetzten Lösung mit einer Pipette und bestimmt den Gehalt an Jod durch Titration mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung. Die Differenz zwischen der angewandten und der in der Gesamtlösung noch vorhandenen Jodmenge ist gleich dem durch Adsorption an die Kohle gebundenen Jod. Man stellt das Ergebnis tabellarisch zusammen und trägt auf Koordinatenpapier die adsorbierten Mengen als Ordinaten, die dazugehörigen nicht adsorbierten Mengen als Abszissen auf. Es zeigt sich, dass aus verdünnten Lösungen relativ mehr Jod adsorbiert wird, als aus konzentrierten. Diese Beziehung gilt sehr allgemein für Adsorptionsgleichgewichte und lässt sich häufig in die Gleichung fassen: $\frac{c_1^n}{c_2} = k$, worin c_1 die Konzentration der adsorbierten Menge, c_2 die der zurückgebliebenen Menge und n und k Konstanten bedeuten. Man setze, da bei unseren Versuchen mit überall gleichem Volumen und gleicher Kohlenstoffmenge gearbeitet wurde, die gefundenen Jodmengen als c_1 und c_2 in die Gleichung ein und probiere, für welchen Wert von n der Quotient am besten konstant wird. n ist grösser als 1.

Nr. 23. Lanthanblau[1])

Die blaue Färbung, die Jodlösung mit Stärke gibt, beruht auf der Bildung einer Adsorptionsverbindung zwischen beiden Stoffen. Man kann dies durch eine quantitative Untersuchung der Adsorptionskurve zeigen und auch daraus folgern, dass ein anderer Stoff, das Hydrogel des basischen Lanthanacetats, das mit der Stärke nichts als den kolloidalen Zustand gemeinsam hat, die gleiche Farbenreaktion gibt. Die Bildung von Lanthanblau wird als Reagens auf Lanthan verwandt (vgl. Präparat Nr. 171).

Man versetze in einem Probierglase eine verdünnte Lösung von Lanthanacetat oder eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Lanthannitrat mit etwes Jodjodkaliumlösung und füge vorsichtig so viel Ammoniaklösung hinzu, dass die braungelbe Jodfärbung noch nicht verschwindet; erwärmt man nun ganz gelinde, so fällt allmählich ein dunkelblauer Niederschlag aus. Verwendet man sehr verdünnte Lanthanacetatlösungen, so entsteht eine blau gefärbte kolloidale Lösung.

---

[1]) A. Damour, Compt. rend. 43, 976 (1856). W. Biltz, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 37, 719 (1904).

Man stelle etwas Jodstärke aus sehr verdünnter Stärkelösung und einem Tropfen Jodlösung her und vergleiche die Färbungen.

Nr. 24. Molybdänblau, Mo_3O_8 [1])

Das blau gefärbte Molybdänoxyd, Mo_3O_8, löst sich als reversibles Kolloid in Wasser und steht hierin, wie auch in seinem Verhalten gegen pflanzliche und tierische Fasern manchen organischen Farbstoffen nahe.

Eine Lösung von 15 g käuflichem Ammoniummolybdat, $5(NH_4)_2MoO_4 \cdot 7MoO_3 \cdot 7H_2O$, in 250 g Wasser und 35—40 ccm 2-norm. Schwefelsäure wird zum Sieden erhitzt und bei schwachem Sieden während $^1/_2$—1 Stunde mit gasförmigem Schwefelwasserstoff reduziert, wobei sie sich sehr bald dunkelblau färbt. Bei einem geringeren Zusatze von Schwefelsäure tritt Abscheidung von Molybdänsulfid ein; bei starkem Säuregehalte wird die Ausbeute verschlechtert. Man filtriert von ausgeschiedenem Schwefel ab und unterwirft die Lösung einer 4—6 tägigen Dialyse (vgl. Nr. 21), bis das häufig zu wechselnde Aussenwasser schwefelsäurefrei und nur noch schwach blau gefärbt ist. Hierauf wird der Schlauchinhalt in einer Schale zunächst auf freier Flamme, zum Schlusse auf dem Wasserbade eingedampft und der lackartige, tief blauschwarze Rückstand unter öfterem Zerreiben auf dem Wasserbade staubtrocken gemacht. Ausbeute 5—7 g.

Das Präparat löst sich ohne Rest in Wasser. Man verwendet die Lösung zu folgenden Versuchen:

1. Man kocht einen Teil der Lösung mit einem Stücke ungefärbter Seide. Die Seide wird blau gefärbt. Der Färbeversuch kann auch mit der undialysierten frischen Molybdänblaulösung ausgeführt werden.

2. Man wiederholt den Versuch unter Zusatz von starker Natriumsulfatlösung. Es wird mehr Farbstoff aufgenommen. Aussalzende Wirkung der Elektrolyte.

3. Man schüttelt die Lösung mit etwas frischgefälltem, ausgewaschenem Aluminiumoxydhydrat. Es fällt ein Gemisch von Molybdänblau und Aluminiumoxydhydrat (Farblack); die Lösung wird heller. Hydrogele können also die Stelle der Fasern ersetzen; sie können gefärbt werden.

4. Man mischt einige Kubikzentimeter verdünnter Molybdänblaulösung tropfenweise mit einer kolloidalen Lösung von Zirkonoxyd[2]). Es fällt bei hinreichendem Zusatze ein Molybdänblauzirkonlack. Über die gegenseitige Ausfällung von Kolloiden vgl. die Einleitung S. 32.

---

[1]) W. Biltz, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 38, 2964 (1905).

[2]) Pseudolösungen von Zirkonoxyd erhält man, wenn man eine ca. 16%ige Zirkonnitratlösung gegen Wasser etwa fünf Tage unter häufigem Wechsel des Aussenwassers dialysiert.

Nr. 25. Kolloidale Goldlösungen; Fällungskolloide und Schutzkolloide

Zur Aufklärung der verschiedensten Eigenschaften kolloidaler Zerteilungen sind in den letzten Jahren besonders von Zsigmondy[1]) mit grossem Erfolge Goldlösungen benutzt worden. Rote kolloidale Goldlösungen können durch elektrische Zerstäubung des Metalls oder durch Reduktion von gelösten Goldsalzen in verschiedenster Weise erhalten werden. In Glasflüssen ausgeschiedenes Gold von kolloidaler Feinheit färbt die Glasmasse rot („Goldrubinglas"). Die Adsorptionsverbindung von kolloidalem Gold und Zinnoxydhydrogel (Cassiusscher Goldpurpur) dient zum Nachweise des Goldes (Nr. 9).

1. Goldlösung nach Zsigmondy[2]). 120 ccm Wasser, das durch Destillation gewöhnlichen destillierten Wassers unter Anwendung eines Silberkühlers[3]) hergestellt und in einem Kolben aus Jenaer Glas aufgefangen ist, werden in einem Jenaer Kolben von 300—400 ccm Inhalt zum Kochen erhitzt. Während des Erwärmens fügt man 2·5 ccm einer Lösung von Goldchloridchlorwasserstoffsäure (0·6 g der Krystalle von $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ auf 100 ccm mit destilliertem Wasser verdünnt) und 3·0—3·5 ccm einer 0·18-molekularnormalen Lösung reinsten Kaliumcarbonats hinzu. Gleich nach dem Aufkochen fügt man unter lebhaftem Umschwenken der Flüssigkeit ziemlich schnell, aber portionsweise, aus einer Messpipette 3—5 ccm einer verdünnten Lösung von frisch destilliertem Formaldehyd (0·3 ccm der käuflichen, destillierten Formollösung in 100 ccm Wasser), am besten nach Entfernung der Flamme, hinzu und erwartet unter Umschwenken den nach einigen Sekunden, längstens einer Minute erfolgenden Eintritt der Reaktion. Man beobachtet dabei das Auftreten einer hellen, in wenigen Sekunden intensiv hochrot werdenden Farbe, die sich nicht mehr verändert.

Sollten zuerst violette oder blaue Lösungen entstehen, so verändere man die Dosierung des Kaliumcarbonats und Formaldehyds und die Art des Erhitzens. Diese Bereitung von Goldlösungen ist überaus empfindlich gegen die begleitenden Umstände; es gelingt nicht mit Sicherheit, in allen Arbeitsräumen gleich gute Lösungen zu erzeugen.

2. Goldlösung nach Donau[4]). Man leitet in 120 ccm einer 0·03 %igen Goldchloridchlorwasserstofflösung einen langsamen Strom aus Oxalsäure und Schwefelsäure durch Erwärmen bereiteten und mit Natronlauge von Kohlendioxyd befreiten Kohlenoxyds. Es entsteht eine

---

[1]) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide. Jena 1905.

[2]) R. Zsigmondy, Zeitschr. f. analyt. Chemie 40, 697 (1901). Nach diesem klassischen, aber sehr diffizilen Verfahren erhält man die schönsten Goldlösungen.

[3]) Die Anwendung eines Silberkühlers ist nicht zu umgehen.

[4]) J. Donau, Monatshefte für Chemie 26, 525 (1905).

anfänglich violette, dann violettrote und später dunkelrot gefärbte Lösung. Weiter setze man die Reduktion nicht fort, da sonst Violettfärbung eintritt.

3. Goldlösung nach Brunck[1]). Wo festes oder pasteuses Natriumsalz der hydroschwefligen Säure (Badische Anilin- und Sodafabrik) zur Verfügung steht, kann man sehr bequem siedende Goldchlorwasserstoffsäurelösung der eben angegebenen Konzentration und Menge mit etwa 1—3 ccm einer 0·2 %igen Lösung des Präparats reduzieren[2]).

Die Goldlösung, gleichgültig, welcher Bereitungsweise, verwendet man zu folgenden Versuchen:

1. Synthese des Cassiusschen Goldpurpurs[3]). Aus einer Mischung kolloidalen Zinndioxyds und kolloidaler Goldlösung wird durch Elektrolyte die Goldzinnoxyd adsorptionsverbindung gefällt. Zur Bereitung der Zinnsäurelösung hydrolysiert man 5 ccm Zinntetrachlorid (Nr. 50) mit 150—200 ccm Wasser und giesst die Lösung in 500 ccm mit einigen Tropfen Ammoniaklösung versetzten Wassers. Das klare Gemisch wird etwa fünf Tage lang dialysiert (vgl. Nr. 21, Wasserwechsel drei- bis zweimal täglich), bis das Aussenwasser chlorfrei ist. Wenn sich dabei im Dialysierschlauche das Hydrogel abgeschieden hat, so peptisiere man es (vgl. S. 30) in einem Becherglase mit etwa drei Tropfen Ammoniaklösung, wobei aus der Gallerte nach einiger Zeit ein völlig klares Hydrosol entsteht. Ein Gemisch des Hydrosols mit dem gleichen Raumteile Goldlösung bleibt unverändert; nach Zusatz von Salzen (NH_4Cl) fällt aber prachtvoll dunkelrot gefärbter Purpur, der abfiltriert und durch seine Löslichkeit in Ammoniak charakterisiert werde.

2. Zirkongoldpurpur[4]). 130 ccm siedende Goldlösung wird mit etwa 28 ccm siedender kolloidaler Zirkonlösung (vgl. Nr. 24, Anmerk.) versetzt. Auch ohne Elektrolytzusatz fällt von selber ein Zirkongoldpurpur aus. In der Kälte tritt die Fällung langsam ein. Sollte sie unvollständig bleiben, so probiere man zuerst mit kleinen Mengen das günstigste Mischungsverhältnis für die beiden benutzten Lösungen aus.

3. Goldlösung und Schutzkolloide. Man versetze 10 ccm Goldlösung mit zwei Tropfen verdünnter Salzsäure: es tritt zuerst Blaufärbung, später Sedimentierung des Metalls ein.

---

[1]) O. Brunck, Liebigs Ann. 327, 245 (1903).

[2]) Über weitere Methoden vgl. R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 100. W. R. Whitney, J. C. Blake, Journ. Amer. Chem. Soc. 26, 1339 (1904).

[3]) R. Zsigmondy, Liebigs Ann. 301, 29 (1898).

[4]) W. Biltz, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 37, 1105 (1904).

Man wiederhole den Versuch, nachdem die Goldlösung vorher mit einem Tropfen einer verdünnten (z. B. 0·2%igen) Gelatinelösung versetzt ist: es tritt keinerlei Veränderung der Farbe oder der Beständigkeit der Goldlösung ein.

Nr. 26. Hydrogele als semipermeable Wand

Die Trennung von Kolloiden und Elektrolyten durch Dialyse beruht im wesentlichen auf der kolloidalen Natur der Pergamentwand, die gegen andere Kolloide undurchlässig ist. Gewisse Kolloide sind auch für wirklich gelöste Stoffe undurchlässig, für Wasser aber durchlässig. Man kann durch solche semipermeable Wände Lösungsmittel von Gelöstem trennen und den osmotischen Druck der gelösten Stoffe demonstrieren und messen. Als halbdurchlässige Kolloidwand eignet sich besonders gut Kupferferrocyanid [Pfeffer 1877[1])].

1. Ferrocyankupfermembran[2]). Lässt man aus einem zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohre einen Tropfen kalt gesättigte Kaliumferrocyanidlösung in eine 0·5-molekularnormale Kupfersulfatlösung austreten und schleudert ihn dann durch eine gelinde Erschütterung ab, so sinkt er zunächst zu Boden. Der Tropfen hat sich im Augenblicke seines Eintritts in die Lösung mit einer dünnen Zellhaut von Kupferferrocyanid umgeben, die nun auf Kosten der gelösten Komponenten wächst. Da aber die Konzentration des Gelösten innerhalb der Zelle grösser ist, als die der Kupfersulfatlösung, so dehnt sich die Membran, dem durch Übertritt von Wasser in ihr Inneres verursachten Drucke nachgebend, aus. Die Membran ist zuerst durchsichtig und mit braunen Adern durchzogen. Ein gleichmässiges Wachstum unterstützt man durch zeitweiliges vorsichtiges Umrühren der Kupfersulfatlösung. Dehnt sich nun die Zelle immer stärker aus, so wird der anfangs sehr grosse Unterschied im spezifischen Gewichte des Zellinhalts und der äussern Lösung immer kleiner, und schliesslich (nach etwa 5 Minuten) wird durch immer weiteren Verbrauch an gelöster Substanz für die Membranbildung und immer weiteres Eintreten von Wasser der Zellinhalt spezifisch leichter, als die Kupfersulfatlösung, worauf die Zelle, wie ein Ballon an die Oberfläche der Lösung steigt, bis die zunehmende Verdickung der Membran (nach ca. 10—15 Minuten) ein nochmaliges, endgültiges Untersinken verursacht.

2. Membran aus kolloidalen Schwermetallsilicaten. In ein Becherglas mit etwa 150 ccm käuflicher Wasserglaslösung bringt man einige Kryställchen von Kupfersulfat, Aluminiumsulfat, Eisenchlorid,

---

[1]) Vgl. W. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, Leipzig 1899, 191.

[2]) A. Thiel, Zeitschr. f. Elektroch. 12, 229 (1906).

Nickelnitrat, Bleinitrat, Uranylnitrat oder andern Schwermetallsalzen. Innerhalb weniger Stunden beginnen sich von den Krystallen eigentümliche, bunt gefärbte, algenartige Wachstumsformen zu erheben, die in einigen Tagen das ganze Gefäss in den abenteuerlichsten Gestalten erfüllen: die elastische Wand der entstandenen Metallsilicate gibt dem osmotischen Drucke der im Innern durch Hineindiffundieren von Wasser entstandenen Metallsalzlösungen nach, reisst schliesslich an einer Stelle, an der sich dann eine Ausstülpung und Seitenarme bilden.

Kapitel III

Einfache Verbindungen

Als „einfache Verbindungen" werden die Verbindungen zweier Elemente und die Metallhydroxyde und Cyanide zusammengefasst, sofern in diesen die Elementenpaare OH und CN wie ein einziges Element reagieren.

Bereitungsweise. Einfache Verbindungen werden bereitet:

1. Synthetisch aus den Elementen:

$$Br_2 + H_2 = 2HBr \quad \text{(Nr. 35 a).}$$

Vgl. ferner: Cerwasserstoff Nr. 32; FeJ_2 Nr. 39; $FeCl_3$ Nr. 42; $CrCl_3$ Nr. 44; S_2Cl_2 Nr. 45; PCl_3 Nr. 46; BiJ_3 Nr. 48; $BiBr_3$ Nr. 49; $SnCl_4$ Nr. 50; $SiCl_4$ Nr. 51; P_2S_5 Nr. 54; HgS Nr. 55; Mg_3N_2 Nr. 61; Mg_3P_2 Nr. 63.

Die synthetische Bildung von Verbindungen verschiedenwertiger Elemente geht häufig stufenweise vor sich:

$$P + 3Cl = PCl_3$$
$$PCl_3 + 2Cl = PCl_5 \quad \text{(Nr. 46).}$$

Vgl. ferner: SO_3 Nr. 28; $SbCl_5$ Nr. 47; SnS_2 Nr. 56.

2. Durch Umsetzung zweier Stoffe, die die zu vereinigenden Elemente enthalten:

a. Einwirkung eines Elements auf eine Verbindung:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2 \quad \text{(Nr. 43).}$$

Vgl. ferner: $AlCl_3$ (Nr. 43).

b. Einwirkung zweier Verbindungen („doppelte Umsetzung"), z. B. Bildung eines Metallsulfids MS aus einer Metallverbindung MR und Schwefelwasserstoff:

$$MR + H_2S = MS + H_2R.$$

Vgl. MnS Nr. 57; TiS_2 Nr. 58; CrN Nr. 62; ferner BrH Nr. 35 b.

3. Abbau komplizierter Verbindungen:

$$2HNO_3 = H_2O + N_2O_4 + O \quad \text{(Nr. 29).}$$

Vgl. ferner: Cr_2O_3 Nr. 30; Cu_2O Nr. 31; Kupferwasserstoff Nr. 33; Cyan Nr. 59.

Für manche einfache Verbindungen, die früher durch doppelte Umsetzung oder durch Abbau zusammengesetzter Verbindungen „auf einem chemischen Umwege" dargestellt wurden, bedient man sich, seitdem die Bildungsbedingungen aus den Elementen genauer ermittelt, oder diese selbst bequemer zugänglich geworden sind, des Weges der direkten Synthese auch wirtschaftlich am vorteilhaftesten. Beispiele bietet die Darstellung von Schwefelsäureanhydrid nach dem Kontaktverfahren (Nr. 28), die Bildung von Stickoxyd aus den Elementen der Luft (Luftverbrennung) und die Bereitung von Aluminiumchlorid aus dem Metall.

Reaktionsfähigkeit und Dissoziierbarkeit. In welchem Sinne binäre Verbindungen reagieren können, ist durch ihre Zusammensetzung eindeutig bestimmt;

die Frage, unter welchen Bedingungen Reaktion eintritt, beantwortet das sehr allgemeine Prinzip, nach dem eine Reaktionsfähigkeit in bestimmtem Sinne eine Aufspaltung der Verbindung (Dissoziation) in dem gleichen Sinne zur Voraussetzung hat. Phosphorpentachlorid wirkt z. B. nur dann chlorierend, Schwefeldioxyd nur dann oxydierend, wenn unter den obwaltenden Bedingungen ein Zerfall dieser Verbindungen auch ohne Anwesenheit von Stoffen, die sich chlorieren oder oxydieren lassen, eintreten würde. Umgekehrt erlaubt natürlich eine bestimmte Reaktionsfähigkeit den Rückschluss auf die Präexistenz einer entsprechenden Dissoziation.

Binäre Verbindungen dissoziieren ihrer Synthese (Bildungsweise 1) entgegengesetzt, eventuell stufenweise:

$$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$$
$$PCl_3 = P + 3\,Cl$$
$$2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2 \quad \text{(Nr. 28).}$$

Dissoziation und Gleichgewichtszustand. Die Zurückführung der Frage nach der Reaktionsfähigkeit auf die nach der Dissoziierbarkeit fordert die Untersuchung der Bildungs- und Zerfallsbedingungen; im besondern Falle z. B. die Beantwortung der Frage: Wann findet die Reaktion:

$$2\,SO_2 + O_2 = 2\,SO_3$$

statt und wann: $2\,SO_3 = 2\,SO_2 + O_2$?

Dabei hat sich als Resultat von wiederum sehr allgemeiner Bedeutung ergeben, dass eine vollständige Umsetzung in einem Sinne überhaupt nicht erfolgt, sondern dass der Vorgang höchstens vorwiegend in einer bestimmten Richtung verläuft, so dass stets, wenn die Reaktion zu Ende ist (Gleichgewichtszustand), Dissoziationsprodukte und ungespaltene Verbindung nebeneinander bestehen (Gleichgewichtsgemisch). Die prozentische Zusammensetzung eines Gleichgewichtsgemisches ist dadurch gekennzeichnet, dass man zu den gleichen Werten gelangt, wenn man von einem reinen Gemische der Komponenten oder von der reinen Verbindung ausgeht. Man erhält z. B. die gleiche Mischung von SO_3, SO_2 und O_2, wenn man bei bestimmter Temperatur in bestimmtem Volumen äquivalente Mengen SO_2 und O_2 zur Reaktion bringt, wie wenn man die äquivalente Menge SO_3 unter den gleichen Umständen dem Zerfalle überlässt.

$$2\,SO_3 \rightleftarrows 2\,SO_2 + O_2$$

Gespr.: Schwefeltrioxyd „im Gleichgewichte mit“ Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

Dadurch, dass somit streng genommen alle Reaktionen reversibel sind, wird die Reindarstellung einer Verbindung im Prinzipe unmöglich; denn eine Verbindung kann als stabiler Körper nur im Gleichgewichte mit ihren Dissoziationsprodukten existieren. Für die Praxis gilt jedoch 1. dass in den Gleichgewichtsgemischen der Prozentgehalt an Dissoziationsprodukten oder in andern Fällen umgekehrt der Bruchteil ungespaltener Substanz häufig überaus gering ist, und 2. dass die Geschwindigkeit, mit der „rein“ dargestellte Stoffe dem Gleichgewichte mit ihren Dissoziationsprodukten zustreben, so klein ist, dass erst nach langer Zeit messbare Mengen davon auftreten[1]).

---

[1]) In älteren Sammlungen organischer Präparate werden allerdings die Beträge der durch Selbstzersetzung der Stoffe auftretenden „Verunreinigungen“ häufig recht gross.

Massenwirkungsgesetz[1]. Der Gleichgewichtszustand, den sich vereinigende oder zerfallende Stoffe erreichen, ist abhängig 1. von der Natur der reagierenden Stoffe, 2. von ihren Massen, 3. von der Temperatur. Der Einfluss der Massen der reagierenden Stoffe auf den Gleichgewichtszustand lässt sich nach dem Massenwirkungsgesetze in Rechnung ziehen (Guldberg und Waage 1867). Danach ist das Produkt der Konzentrationen der Stoffe, die auf der rechten Seite des Gleichgewichtszeichens stehen, dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Stoffe, die auf der linken Seite des Gleichgewichtszeichens stehen, bei konstanter Temperatur konstant. Konzentration ist zu definieren als die in Grammolekülen gemessene Stoffmenge pro Volumeneinheit. Ist A die Formel eines Stoffes, so pflegt man die Konzentration von A zu schreiben, indem man die Formel in eckige Klammern schliesst $[A]$; ist (A) die vorhandene Stoffmenge in Grammolekülen und v das Volumen, so ist $[A] = \frac{(A)}{v}$.

Sind A_1 und A_2 zwei Stoffe, die bei einer Reaktion die neuen Stoffe A_1' und A_2' bilden und mit ihnen im Gleichgewichte stehen:

$$A_1 + A_2 \rightleftarrows A_1' + A_2',$$

so gewinnt das Massenwirkungsgesetz die einfache Form:

$$\frac{[A_1'][A_2']}{[A_1][A_2]} = K \quad \text{(Reaktionsisotherme).}$$

Treten einzelne Stoffe zu zwei oder mehr (n_1, n_2 usw.) Molekülen in die Umsetzung ein, so sind ihre Konzentrationen n_1, n_2 ... mal in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes einzusetzen, woraus sich die allgemeine Formulierung hierfür ergibt:

$$\frac{[A_1']^{n_1'}[A_2']^{n_2'}}{[A_1]^{n_1}[A_2]^{n_2}} = K.$$

Anwendung des Massenwirkungsgesetzes. Der Wert des Massenwirkungsgesetzes gewinnt eine für den präparativ arbeitenden Chemiker sehr anschauliche Form, wenn man mit seiner Hilfe die Frage beantwortet, wie gross bei gegebener Temperatur, aber veränderlichen Mischungsverhältnissen die Ausbeute bei der Bereitung eines Stoffes wird. Es lässt sich dies an der Hand von Messungen Bodensteins und Pohls[2]) besonders gut an dem Beispiele des Schwefelsäurekontaktprozesses zeigen. Schwefeldioxyd und Sauerstoff vereinigen sich bei mässigen Temperaturen innerhalb wirtschaftlich zulässiger Zeit nur in Gegenwart von Katalysatoren zu Schwefeltrioxyd (vgl. Nr. 28); doch ist die Anwesenheit der Katalysatoren ohne Einfluss auf das schliesslich erreichte Gleichgewicht:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3.$$

Ist wie früher v das Volumen des Gasgemisches, und bedeuten die in runde Klammern geschlossenen Formeln die Stoffmengen, so liefert für konstante Temperatur das Massenwirkungsgesetz die Beziehung:

---

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. 422 (1903). — Originalliteratur: C. M. Guldberg und P. Waage, Untersuchungen über die chemischen Affinitäten; Ostwalds Klassiker Nr. 104, übersetzt und herausgegeben von R. Abegg. — J. H. van't Hoff, Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts, ebenda Nr. 110, übersetzt und herausgegeben von G. Bredig.

[2]) Man vergleiche M. Bodenstein, H. W. Pohl, Zeitschr. f. Elektroch. 11, 373 (1905).

$$\frac{\frac{(SO_3)^2}{v^2}}{\frac{(SO_2)^2}{v^2}\,\frac{(O_2)}{v}} = K,$$

und der „Nutzeffekt" der Reaktion, d. h. der Quotient des gebildeten Trioxyds und unverbundenen Dioxyds wird:

$$\frac{(SO_3)}{(SO_2)} = \sqrt{\frac{K(O_2)}{v}}.$$

Wie hieraus abzulesen ist, ist es für die Ausbeute günstig, wenn möglichst reiner Sauerstoff (kleines v; wenig verdünnende, indifferente Gase) und möglichst viel Sauerstoff [grosses (O_2)] vorhanden ist. Dieser Schluss wird durch die folgende Tabelle bestätigt, in der die Ausbeute, d. h. der gewonnene Prozentgehalt der stöchiometrisch denkbaren Menge gegenüber in Volumenprozenten angegeben ist, die erstens aus einem reinen, theoretisch zusammengesetzten Gemische von Schwefeldioxyd und Sauerstoff, zweitens aus einem solchen mit Stickstoff verdünnten Gemische und drittens aus Schwefeldioxyd mit überschüssigem Sauerstoff erhalten wird. Die Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von 500°.

	N_2	SO_2	O_2	Ausbeute an SO_3
1.	0%	66·67%	33·33%	91·3%
2.	89·50	7·00	3·50	81·2
3.	0	7·00	93·00	98·1

Weitere Beispiele für die Massenwirkung bieten sich bei den nachstehenden Präparaten: Stickstoffdioxyd Nr. 29; Brom- und Jodwasserstoff aus den Elementen Nr. 35; Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid Nr. 46; vgl. ferner: Dissoziation der Elektrolyte, S. 55.

Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von der Temperatur. In der Gleichung für die Ausbeute beim Kontaktprozesse kann man noch über den Wert von K disponieren, dessen Steigen die Ausbeute verbessern würde. Der Wert für K hängt von der Temperatur ab; in welcher Weise K sich mit der Temperatur ändert, lehrt die Thermochemie.

Die chemischen Reaktionen unterscheiden sich thermochemisch in solche, bei welchen Wärme frei wird (exotherme Reaktionen) und solche, bei denen Wärme verbraucht wird (endotherme Reaktionen). Endotherme Verbindungen, bei deren Entstehung aus den Komponenten also Wärme verbraucht wird, sind bei weitem seltener (vgl. Cyan Nr. 59 und Wasserstoffsuperoxyd Nr. 67). Die Erfahrung lehrt, dass die Bildungsbedingungen für endotherme Verbindungen bei höheren Temperaturen günstiger werden, während für exotherme Verbindungen das Gegenteil eintritt. Da bei der Bildung eines Stoffes die Grösse der Konstanten K unter sonst gleichen Bedingungen ein Mass für die Ausbeute bedeutet, so wird plausibel, dass bei exothermen Reaktionen K mit wachsender Temperatur abnimmt und bei endothermen K mit steigender Temperatur wächst.

Nach van 't Hoff[1]) ergibt sich zwischen der Reaktionswärme Q, den abso-

[1]) J. H. van't Hoff, Die Gesetze des chemischen Gleichgewichts, Ostwalds Klassiker Nr. 110, S. 28; übersetzt und herausgegeben von G. Bredig. — W. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. 627 ff. (1903).

luten Temperaturen, bei denen die Reaktion erfolgt, T_1 und T_2, den entsprechenden Gleichgewichtskonstanten K_1 und K_2 und der Gaskonstante R die exakte Beziehung:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{Q}{R}\left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right] \text{ (Reaktionsisochore),}$$

aus welcher für $T_2 > T_1$ bei positivem Q (exotherme Reaktionen) K_2 kleiner als K_1 und für negatives Q (endotherme Reaktionen) K_2 grösser als K_1 folgt. Der in der Formel ausgedrückte Zusammenhang zwischen Bildungswärme eines Stoffes und Wechsel der Ausbeute bei verschiedenen Temperaturen gilt nur, soweit Q von der Temperatur unabhängig ist, was von Fall zu Fall zu prüfen ist. Für die Schwefeltrioxydsynthese ist diese Bedingung weitgehend erfüllt, so dass man für diese Reaktion also in der Lage ist, aus der Messung des Gleichgewichtsgemisches bei einer Temperatur die Ausbeute bei beliebigen Temperaturen und beliebigen Mischungsverhältnissen angeben zu können. Die wie oben definierten Gleichgewichtskonstanten des Schwefeltrioxydkontaktprozesses ergeben sich, wie folgt:

t	K
528°	$645 . 10^2$
579	131
627	31·6
680	8·93
727	2·82
789	0·794
832	0·357
897	0·123

Es sind dies, entsprechend der positiven Reaktionswärme, $Q = 21\,700$ cal., mit der Temperatur stark abnehmende Werte.

Eine anschauliche Form gewinnt dies Resultat, wenn die aus verschiedenen Gemischen der Komponenten bei verschiedenen Temperaturen zu gewinnenden Ausbeuten daraus berechnet werden:

Zusammensetzung d. Ausgangsgemisches		Ausbeute an SO_3 bei			
SO_2	O_2	400°	500°	700°	900°
66·67	33·33	98·1	91·3	51·5	16·0
14·00	86·00	99·8	97·9	69·8	24·4
2·00	98·00	99·8	98·2	71·2	25·6

Man sieht, dass es für die Praxis wichtiger ist, bei möglichst niedriger Temperatur, als mit möglichst starkem Sauerstoffüberschusse zu arbeiten. Anderseits ist die Temperatur nach unten hin begrenzt, weil die Geschwindigkeit, mit welcher die Reaktion, selbst bei Gegenwart eines Katalysators, verläuft, sonst zu klein wird.

Das sogenannte Hochofengleichgewicht: $2\,CO + O_2 \rightleftarrows 2\,CO_2$ verschiebt sich infolge der positiven Reaktionswärme mit steigender Temperatur ebenfalls von rechts nach links; vgl. Nr. 1.

Oxyde

Nr. 27. Flüssiges Schwefeldioxyd; Kritischer Punkt

Schwefeldioxyd wird technisch durch Verbrennen von elementarem oder sulfidischem Schwefel gewonnen. In kleinem Massstabe gewinnt man es durch Reduktion der in der Hitze stark oxydierend wirkenden konzentrierten Schwefelsäure, bzw. ihres Anhydrids:

$$SO_3 + Cu = SO_2 + CuO.$$

Zu einem kleinen Teile geht die Reduktion nach der Gleichung:

$$SO_3 + 4\,Cu = CuS + 3\,CuO.$$

Das Kupferoxyd geht dabei sofort mit Schwefeltrioxyd in Cuprisulfat über. Wesentlich für die Umsetzung ist hohe Temperatur und hohe Konzentration der Schwefelsäure, wodurch ihr Gehalt an SO_3 erhöht wird; weniger wesentlich ist die Natur des Reduktionsmittels, da Kupfer durch andere Metalle oder durch Kohle ersetzt werden kann.

Schwefeldioxyd kann leicht zu einer Flüssigkeit (Kp — 10°) verdichtet werden, wenn man das Gas mit einem Gemische von Eis und Kochsalz abkühlt.

Man erhitzt in einem Rundkolben 50 g locker liegende Kupferblechstreifen oder -späne mit 200 g roher konzentrierter Schwefelsäure bis fast zum Sieden der Säure und mässigt die Flamme, wenn die Gasentwicklung in Gang kommt. Das entweichende Schwefeldioxyd wird in einer kleinen Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und in einer zweiten leeren Waschflasche, die aussen mit einem Gemische von Eis und Kochsalz im Gewichtsverhältnisse von etwa 3 : 1 umgeben ist, verflüssigt.

Wenn die Schwefeldioxydentwicklung nachlässt, giesst man den Inhalt des Entwicklungskolbens, ehe er erstarrt, von den Kupferresten in eine Abdampfschale ab und lässt über Nacht völlig erkalten. Man entfernt dann die Lauge von dem Krystallbrei durch Abgiessen, löst ihn in der gerade ausreichenden Menge kochenden Wassers und filtriert von einem ungelöst bleibenden schwarzen Pulver[1]) durch ein grosses Faltenfilter ab. Aus dem Filtrate krystallisiert Kupfervitriol, $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$, in grossen, schönen Krystallen aus, die über einer Glaskugel abgesaugt und mit etwas kaltem Wasser gewaschen werden. Das Filtrat gibt nach dem Eindampfen eine zweite und weiterhin eventuell noch eine dritte Krystallisation. Die Krystalle werden möglichst scharf abgesaugt und in einer mit Filtrierpapier bedeckten Abdampfschale mehrere Tage bei Zimmertemperatur getrocknet.

[1]) Man analysiere das Pulver qualitativ.

Das Schwefeldioxyd enthält stets etwas Schwefelsäure, die als Nebel aus den Entwicklungskolben durch das Gas mitgerissen und in der ersten Waschflasche nur unvollkommen zurückgehalten ist; es muss gleich nach seiner Darstellung durch Destillation gereinigt werden. Man verschliesst dazu das obere Ende des bis zum Boden der Flasche reichenden Eintrittsrohres und befestigt an dem andern Rohre mit einem Gummischlauche ein innen etwa 0·2 cm weites Glasrohr. Das andere Ende dieses Rohres taucht in ein starkwandiges, unten geschlossenes Einschmelzrohr von etwa 25 cm Länge und 0·4—0·5 cm innerer Weite, das etwa 18 cm vom unteren Ende etwas verjüngt ist (Fig. 11). Das Rohr ist vor Beginn des ganzen Versuches anzufertigen, zu reinigen und zu trocknen; der Boden und die Verjüngungsstelle müssen ohne Verringerung der Wandstärke hergestellt sein.

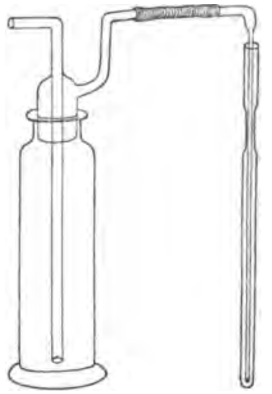


Fig. 11. Destillation von Schwefeldioxyd in ein Einschmelzrohr

Wenn der Destillationsapparat, wie eben beschrieben, zusammengestellt ist, bringt man die Kondensationsflasche aus der Kältemischung in Wasser von Zimmertemperatur und taucht das nunmehr als Vorlage dienende Einschmelzrohr in die Kältemischung: es destilliert jetzt das Schwefeldioxyd in die Vorlage. Wenn sie etwa zur Hälfte gefüllt ist, unterbricht man die Destillation und schmelzt das Rohr an der verjüngten Stelle zu, wobei ein Gehilfe das Gefäss mit der Kältemischung, in der das Rohr dauernd stehen bleiben muss, in passender Höhe neben der Gebläseflamme hält. Beim Zuschmelzen darf die Wandstärke nicht verringert werden! Das Rohr muss in aufrechter Stellung völlig erkalten, damit nicht das flüssige Schwefeldioxyd mit der noch heissen Glasstelle in Berührung kommt.

Kritischer Punkt.

Das, wie eben beschrieben, mit flüssigem Schwefeldioxyd zur Hälfte gefüllte Glasröhrchen eignet sich zur Demonstration des kritischen Punktes; näheres darüber vergleiche bei W. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., S. 70 (1903), der die folgende Versuchsanordnung entnommen ist[1]). Die kritische Temperatur[2]) des Schwefeldioxyds beträgt 155°, der dabei herrschende Druck 79 Atmosphären.

Man klemmt das obere Ende des mit Schwefeldioxyd gefüllten Röhrchens in einen Kork und befestigt es in einer Stativklammer so,

[1]) Vgl. ferner W. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Auflage, S. 107 (1899).

[2]) E. Heilbronn, Zeitschr. f. physik. Chemie 7, 609 (1891).

dass es in einem Winkel von annähernd 30—40° zur Horizontalebene und etwa 25—30 cm über der Tischfläche steht. Dann schiebt man einen klein gestellten Brenner mit Schornstein unter die Stelle des Röhrchens, an der der Flüssigkeitsmeniscus sich befindet, so dass zwischen Flamme und Röhrchen ein weiter Abstand bleibt. Als Schutz des Beobachters steht vor dem Ganzen eine starke, grosse Glasscheibe. Man beobachtet, wie zunächst die Flüssigkeit siedet, und ihr Volumen dabei abnimmt, weshalb der Brenner erforderlichen Falles etwas zu verschieben ist. Wenn die Temperatur der kritischen nahe kommt, wird der Meniscus völlig eben: er erscheint als feine, gerade Linie und verschwindet, sobald die kritische Temperatur erreicht ist. In dem Rohre ist dann unten ersichtlich Flüssigkeit und oben Gas, ohne dass eine Grenzfläche zu erkennen wäre. Entfernt man die Flamme, so bilden sich alsbald mitten im Rohre leichte Nebel, und dann erscheint plötzlich der Meniscus wieder.

Der Versuch ist mit grosser Vorsicht anzustellen, da dabei im Röhrchen der hohe Druck von fast 80 Atmosphären herrscht. Erst nach völligem Erkalten darf der Apparat auseinandergenommen werden.

Nr. 28. Schwefeltrioxyd nach dem Kontaktverfahren[1])

Dass sich Schwefeldioxyd in Gegenwart von fein verteiltem Platin mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd oxydiert, ist bereits seit der ersten Hälfte des verflossenen Jahrhunderts bekannt. Cl. Winkler[2]) zeigte 1875, dass man nach einem derartigen Kontaktverfahren aus einem Dioxyd-Sauerstoffgemische fabrikmässig Schwefeltrioxyd gewinnen kann. Indessen wurden erst in den neunziger Jahren die Schwierigkeiten überwunden, die sich der Fabrikation des Schwefelsäureanhydrids aus den Röstgasen des Pyrits entgegenstellten, als in der Badischen Anilin- und Sodafabrik die für den Prozess günstigste Temperatur ermittelt wurde, und die Befreiung der Röstgase von Katalysatorgiften (vgl Nr. 20), besonders von Arsenverbindungen gelang.

Schwefeltrioxyd tritt in zwei allotropen Modifikationen auf: als leicht bewegliche Flüssigkeit (Kp. 46°), die in der Kälte zu Krystallen erstarrt (F. 15°), oder als asbestartige, weisse Masse, die beim Erwärmen, ohne vorher zu schmelzen, verdampft. Diese asbestartige Modifikation ist die beständigere Form: flüssiges Schwefeltrioxyd geht beim Aufbewahren von selbst langsam oder schneller in Gegenwart einer Spur Schwefelsäure, die als Katalysator wirkt, in sie über.

---

[1]) Näheres über das Kontaktverfahren ist zu finden in dem Vortrage von R. Knietsch, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 34, 4069 (1901); ferner ein Referat von O. Sackur, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 77 (1902). G. Bodländer, K. Köppen, ibid, 9, 787 (1903). M. Bodenstein, W. Pohl, ibid. 11, 573 (1905). Eine zusammenfassende Darstellung über Katalyse ist gegeben bei W. Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., S. 514 (1899).

[2]) Über den Anteil Cl. Winklers an der Entdeckung und Durcharbeitung des Kontaktverfahrens vgl. seinen Nachruf, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 39, 4537 (1906).

In Phosphoroxychlorid gelöstes asbestartiges Schwefeltrioxyd ist dimolekular, flüssiges Schwefeltrioxyd unter gleichen Bedingungen monomolekular[1]; demnach ist zu vermuten, dass auch die feste Form selbst ein Polymeres der flüssigen Form darstellt.

An ein etwa 40 cm langes Stück Verbrennungsrohr, das etwa 6 cm vom Ende, etwa wie Fig. 15, S. 76 zeigt, gebogen ist, wird mit Asbestschnur eine zweihalsige Kugelvorlage gedichtet, aus deren anderem Tubus ein ebenfalls mit Asbest eingedichtetes Rohr in den oberen Teil des Abzuges führt, unter dem der Apparat aufgebaut wird. In das vordere Ende des Verbrennungsrohres ist mit Kork ein T-Rohr eingesetzt, durch das Schwefeldioxyd und Sauerstoff eingeleitet werden können. Das Verbrennungsrohr wird mit einer 12—15 cm langen, lockeren Schicht von platiniertem Asbest beschickt, den man sich durch Tränken der erforderlichen Menge Asbest mit 5 ccm 10%iger Platinchlorwasserstofflösung und Ausglühen der getrockneten Masse herstellt. Der platinierte Asbest kann nach dem Versuche durch Waschen und Ausglühen gereinigt und dann zu andern Versuchen verwandt werden. Der ganze Apparat muss peinlich getrocknet sein; auch die Asbestschnur ist vorher auszuglühen.

Über das Verbrennungsrohr schiebt man einen aus Asbestpappe gefalteten und mit Drahtklammern zusammengehaltenen langen Kasten (vgl. Fig. 3) mit den Kanten 15 : 4·5 : 4·5 cm, der im Boden einen breiten Schlitz und in dem locker aufgelegten Deckel eine Abzugsöffnung besitzt. Darunter wird in einigem Abstande ein Breitbrenner gestellt und so reguliert, dass die Temperatur der Platinasbestschicht etwa 400° beträgt, wie man in Ermangelung eines unter Druck gefüllten Thermometers daran erkennt, dass ein in den Heizkasten zur Beobachtung auf kurze Zeit hereingehaltenes gewöhnliches Quecksilberthermometer bei etwa 350° nur noch langsam steigt.

Sauerstoff wird einer Bombe oder einem Gasometer entnommen und in einer Waschflasche, die zugleich als Blasenzähler dient, mit wasserfreier Schwefelsäure getrocknet; Schwefeldioxyd wird durch Erhitzen von 100 g Kupfer und 400 g konzentrierter Schwefelsäure bereitet, ebenfalls mit Schwefelsäure gewaschen und in einem locker mit Watte gefüllten U-Rohre von mitgerissenen Flüssigkeitströpfchen befreit. Man reguliere die Gasströme so, dass etwas mehr Sauerstoff als Schwefeldioxyd das Kontaktrohr passiert. Die Vorlage wird mit Eiswasser gekühlt; es kondensiert sich reichlich Schwefeltrioxyd entweder in der flüssigen Modifikation oder als weisse asbestartige Krystallmasse. Dauer des Versuchs etwa 3 Stunden.

---

[1] G. Oddo, Gaz. chim. ital. **31**, II, 158 (1901).

Zu den folgenden Versuchen verwendet man die flüssige Modifikation direkt. Wenn man die asbestartige Modifikation erhalten hat, so lockert man sie mit einem Glasstabe auf und verteilt davon in drei Probiergläser eine je etwa 1 cm hohe Schicht (Stinkraum!), fügt je einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu, erwärmt bis zum Schmelzen und lässt abkühlen. Man versetzt die eine Probe mit einer Federmesserspitze Schwefelblumen, die zweite mit etwas Selenpulver und die dritte mit etwas Jod. Im ersten Glase bildet sich eine indigoblaue Lösung, im zweiten eine blaugrüne, im dritten eine ebenfalls blaugrüne oder bei reichlicher Jodzugabe eine bräunliche Lösung. In den ersten beiden Flüssigkeiten sind die Verbindungen S_2O_3, bzw. $SSeO_3$ enthalten[1]).

Oxydation von Naphthalin mit Schwefelsäure.

Die der Bildung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren entgegengesetzte Dissoziation: $SO_3 = SO_2 + O$ wird zu Oxydationszwecken vielfach technisch und analytisch[2]) benutzt; durch Temperatursteigerung und durch Gegenwart von Katalysatoren, wie Quecksilber- oder Kupfersalzen, wird die Oxydationswirkung erheblich beschleunigt. Statt des Trioxyds kann rauchende Schwefelsäure und selbst gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure, wenn auch nicht immer gleich erfolgreich, angewandt werden.

Die wichtigste technische Verwendung von rauchender Schwefelsäure als Oxydationsmittel ist die Überführung von Naphthalin in Phthalsäure, ein Ausgangsmaterial der Indigofabrikation[3]):

$$\underset{\text{Naphthalin}}{C_{10}H_8} + 9\,O = \underset{\text{Phthalsäure}}{C_8H_6O_4} + H_2O + 2\,CO_2.$$

Man erhitzt 5 g Naphthalin, 1 g Quecksilber und 80 g konzentrierte Schwefelsäure, in der der Rest des erhaltenen Schwefeltrioxyds gelöst ist, oder 80 g käufliche rauchende Schwefelsäure in einer etwa 300 ccm fassenden Retorte auf einem Baboschen Siedetrichter langsam bis fast zum Kochen; als Vorlage dient ein mit Wasser gekühltes Kölbchen. Bald zeigt sich im oberen Teile und im Halse der Retorte ein weisses Sublimat von Phthalsäureanhydrid, und Schwefeldioxyd ist zu riechen. Das Sublimat wird von Zeit zu Zeit durch Fächeln mit einer Bunsenbrennerflamme in das Ende des Retortenhalses und die Vorlage übergetrieben. Wenn nach 2—3 Stunden nichts mehr übergeht, giesst man die in die Vorlage destillierte Schwefelsäure von dem Festen ab und krystallisiert alles Phthalsäureanhydrid aus Wasser (75—100 ccm) um; das Filtrat von der ersten Krystallportion gibt nach dem Einengen weitere Portionen.

---

[1]) R. Weber, Pogg. Ann. 156, 531 (1875).

[2]) Methode der Stickstoffbestimmung nach S. Kjeldahl, Zeitschr. f. analyt. Chemie 22, 366 (1883).

[3]) Vgl. Vortrag von H. Brunck, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 33, Bd. I., Sonderheft LXXV (1900).

Man trocknet die so erhaltene Phthalsäure und destilliert sie in einem fast wagerecht gehaltenen Probierglase, das etwa 2 cm vom geschlossenen Ende etwas gebogen ist (Fig. 12); unter Wasserabspaltung entsteht hierbei wieder Phthalsäureanhydrid; schöne Nädelchen F. 128°. Durch erneute Krystallisation aus Wasser erhält man 2—3 g reine, ganz weisse Phthalsäure.

Zur Charakterisierung und Identifizierung der Phthalsäure verreibe man eine Messerspitze des Präparats mit ebensoviel Resorcin und wasserfreiem Zinkchlorid und erhitze das Gemisch in einem trocknen Probierröhrchen über einer kleinen Flamme langsam zum Sintern und dann zum Schmelzen. Nach einer Minute Erhitzens löst man die braunrote Schmelze in ein wenig Alkohol und giesst die erhaltene Lösung in ein grosses Becherglas voll destillierten Wassers, zu dem einige Tropfen Natronlauge gesetzt sind. Es entsteht eine tiefgelbe Lösung, die in auffallendem Lichte prachtvoll grün fluoresciert (Synthese des Fluoresceins).

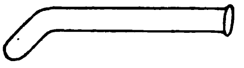


Fig. 12.
Probierglas zum Destillieren

Nr. 29. Stickstoffdioxyd

200 g grobe Stücke von Arsentrioxyd werden mit 250 g roher konzentrierter Salpetersäure (Dichte 1·4) in einem Kolben auf dem Baboschen Siedetrichter mässig erhitzt. Das entweichende Gasgemisch wird durch eine leere Waschflasche, ein mit Glaswolle gefülltes U-Rohr und eine zweite leere Waschflasche geleitet und in einer mit Eis gekühlten Waschflasche verdichtet: man erhält eine grünliche Mischung von Stickstoffdioxyd, Stickstofftrioxyd[1]) und Stickoxyd. Nach Beendigung der Entwicklung leitet man durch die erhaltene Mischung unter mässiger Kühlung mit Eis einen Sauerstoffstrom, bis die Farbe rein gelbbraun geworden ist; dabei entweicht nur ein geringer Teil von Stickoxyden. Soll das Präparat aufbewahrt werden, so erwärmt man die das flüssige Dioxyd enthaltende Flasche vorsichtig mit lauwarmem Wasser und destilliert das Präparat in der beim Schwefeldioxyd auf S. 47 beschriebenen Weise in ein Einschmelzrohr oder eine Einschmelzflasche. Kp. 22°.

Korkstopfen und Kautschukschlauchverbindungen werden durch Stickoxyde sehr energisch angegriffen. Man wähle daher sehr gut schliessende Korke, bestreiche sie mit etwas Vaseline und beschränke den Gebrauch

[1]) Über die Existenz von Stickstofftrioxyd, N_2O_3, vgl. N. v. Wittorff, Zeitschr. f. anorg. Chemie 41, 85 (1904).

von Kautschuk auf das Notwendigste, indem man die durch Schlauch zu verbindenden Glasröhren dicht aneinander stossen lässt.

Gasförmiges Stickstoffdioxyd ist bei Zimmertemperatur hellbraun; beim Erwärmen färbt es sich zunächst, entsprechend einer fortschreitenden Dissoziation: $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$, dunkler, bei stärkerem Erwärmen (über 130°) beginnt wiederum Entfärbung infolge einer Spaltung von NO_2 in Sauerstoff und Stickoxyd[1]).

Der arsensäurehaltige Rückstand im Entwicklungskolben kann durch weiteres Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure völlig oxydiert, zum Sirup eingedampft und im Eisschranke zur Krystallisation gebracht werden.

Nr. 30. Chromioxyd auf trockenem Wege aus Chromat

Chromioxyd ist durch Reduktion einer Chromat- zu einer Chromisalzlösung, Fällen mit Ammoniak und Glühen des Chromioxydhydrats nur sehr unbequem zu bereiten, da der Chromioxydhydratniederschlag sehr voluminös und deshalb lästig auszuwaschen und zu filtrieren ist. Vorzuziehen ist die folgende von Wöhler angegebene Vorschrift[2]), nach welcher Chromat mit Ammoniumchlorid im Tiegel geglüht wird. Die Umsetzung erfolgt im wesentlichen, indem der Ammoniumrest durch das Chromat zu Wasser und Stickstoff oxydiert wird, während das Metall des Chromats sich mit Chlor vereinigt.

147 g Kaliumpyrochromat ($^1/_2$ Mol) werden mit der gleichen Gewichtsmenge Ammoniumchlorid innig verrieben, und die Mischung in einem Schamottetiegel im Kohleofen stark geglüht, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Nach dem Erkalten wird der bröcklige Tiegelinhalt mit Wasser mehrfach ausgekocht, bis alle Chromatreste entfernt sind. Man berechne die an getrocknetem Präparate erhaltene Ausbeute in Prozenten der theoretischen Menge.

Anschlusspräparat: Chrommetall Nr. 3.

Nr. 31. Cuprooxyd aus Fehlingscher Lösung[3])

50 g krystallisiertes Cuprisulfat, 75 g Kaliumnatriumtartrat und 75 g Natriumhydroxyd werden in einer Porzellanschale unter mässigem Erwärmen mit 600 g Wasser zu einer dunkelblauen (Fehlingschen) Lösung gelöst; dann werden 100 g Rohrzucker hinzugegeben, und die Lösung langsam weiter erhitzt, zuletzt bis zum Aufkochen, wobei die blaue Farbe allmählich völlig verschwindet, und ein schwerer, dunkelroter Nieder-

[1]) Eingehendes über Bildung und Spaltung von Stickoxyden vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl. 437 (1903). F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen 132 (1905).

[2]) Fr. Wöhler, Pogg. Ann. 10, 46 (1827).

[3]) R. Böttger, Dinglers polytechn. Journal 171, 78 (1864).

schlag von Cuprooxyd ausfällt. Der Niederschlag wird zunächst durch Abgiessen der Lösung, mehrfaches Nachspülen mit Wasser und Dekantieren von der alkalischen Lösung möglichst befreit, auf einem gehärteten Filter gesammelt, reichlich mit heissem Wasser, zuletzt mit ein wenig Alkohol gewaschen und im Wasserdampftrockenschranke getrocknet. Ausbeute: 14 g.

Hydride[1])

Einige Metalle vereinigen sich bei bestimmter Temperatur unmittelbar mit Wasserstoff zu Hydriden (vgl. Cerwasserstoff Nr. 32).

Kupferwasserstoff entsteht durch Behandeln von Kupfersalzen mit sehr starken Reduktionsmitteln in wässeriger Lösung (Nr. 33).

Von den Hydriden sind gewisse ihnen ähnliche Anlagerungsprodukte von Wasserstoff an Metalle zu unterscheiden, die als feste Lösungen aufzufassen sind, z. B. Palladiumwasserstoff[2]).

Nr. 32. Cerwasserstoff

Reduziert man Cerdioxyd mit Magnesium in einer Wasserstoffatmosphäre, so vereinigt sich das entstehende Cermetall sofort mit dem Gase zu Cerwasserstoff[3]).

Rein hellgelbes Cerdioxyd, wie man es durch Glühen (zuletzt Gebläse) von einigen Grammen reinem Ceriammoniumnitrat (Nr. 171) oder Ceroammoniumnitrat erhält, wird mit Magnesiumpulver im Verhältnisse 172 : 64 in einer Reibschale gemischt; das Gemisch wird in einem Schiffchen in ein kurzes Verbrennungsrohr gebracht, das an der einen Seite verschlossen werden kann und an der andern mit einer Schwefelsäurewaschflasche und einem Wasserstoffentwicklungsapparate in Verbindung steht. Nach völliger Verdrängung der Luft durch Wasserstoff erhitzt man das Rohr in einem kurzen Verbrennungsofen zunächst gelinde, bis alle Feuchtigkeit entfernt ist, schliesst dann das Ende des Verbrennungsrohres ab und öffnet den Hahn des Wasserstoffapparates völlig, so dass das Reaktionsgemisch unter Druck steht. Wenn man nun mit voller Flamme erhitzt, so glüht die Mischung auf, die darüber liegenden Teile des Verbrennungsrohres färben sich schwarz, und Gasblasen perlen durch die Waschflasche — zuerst schnell, dann langsamer —, dem Verbrauche an Wasserstoff entsprechend. Man erhitzt noch 5—10 Minuten und lässt unter Wasserstoffdruck völlig abkühlen. Das rotbraune, ziemlich kompakte Reaktionsprodukt, ein Gemisch von

---

[1]) Neuere Literatur über Hydride vgl. O. Dammer, Anorganische Chemie, Ergänzungsband.

[2]) J. H. van't Hoff, Vorlesungen II, 72 (1899).

[3]) Cl. Winkler, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 24, 880 (1891).

Cerwasserstoff und Magnesiumoxyd, lässt sich in Stücken aus dem Schiffchen herauslösen und verbrennt auf Asbestunterlage mit einem Streichholze entzündet mit einer Wasserstoffflamme zu einer fast weissen Asche; zeitweise sprüht noch etwas unverbrauchtes Magnesium fort. Man kann Cerwasserstoff unter gutem Verschlusse lange aufbewahren.

Durch Erhitzen von Calciumdrehspänen im Wasserstoffstrome auf dunkle Rotglut kann in analoger Weise Calciumhydrid, CaH_2, bereitet werden.

Nr. 33. Kupferwasserstoff[1])

Aus 100 ccm einer 5%igen Lösung von Bariumhypophosphit (Nr. 96) wird mit etwa 18 ccm 2-norm. Schwefelsäure alles Barium gefällt, und das klare Filtrat bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 4 g Kupfervitriol in 15 ccm Wasser vermischt. Nach einiger Zeit, schneller bei schwachem Erwärmen auf etwa 30°, färbt sich die Lösung grün, und dunkelbrauner Kupferwasserstoff scheidet sich aus, der sich zum Teil in schillernden Häutchen an der Glaswandung festsetzt. Man saugt das Präparat ab, wäscht es mit Wasser und trocknet es im Vakuumexsiccator.

Bei vorsichtigem Erhitzen einer Probe Kupferwasserstoff in einem kleinen Probierglasse tritt plötzliche Zersetzung ein in hellrotes Kupfer und Wasserstoff, den man durch Anzünden nachweist.

Eine zweite Probe werde mit etwas konzentrierter Salzsäure übergossen: es entweicht Wasserstoff, der infolge beigemengter, verstäubter Kupferverbindungen mit tiefblauer Flamme brennt; aus der entstandenen Lösung fällt Wasser weisses Cuprochlorid aus.

Säuren, Basen und Salze

Die Mehrzahl der einfachen Verbindungen, die Säuren, Basen und Salze, sind Elektrolyte. Die Darstellung der einfachen Elektrolyte verläuft nach den für einfache Verbindungen als allgemein gültig S. 41 angegebenen Methoden. Als eigenartig kommt noch die Entstehung durch Zusammentritt ihrer Ionen hinzu, ein Sonderfall der Bildungsweise durch Synthese aus den Elementen. Zur Reindarstellung von Elektrolyten, die in Lösung durch Vermischen ihrer Ionen bereitet sind, ist es wichtig, fremde Ionen aus der Lösung zu entfernen. So werden lösliche Hydroxyde rein dargestellt, wenn man die Lösungen der entsprechenden Metallsulfate mit äquivalenten Lösungen von Bariumhydroxyd fällt; Barium- und Sulfationen werden dadurch als unlösliches Bariumsulfat entfernt, und eine Lösung bleibt übrig, die nur noch das gesuchte Hydroxyd und dessen Ionen enthält (vgl. Nr. 36 und Nr. 124). In ähnlicher Weise werden Säuren durch Neutralisation ihrer Bariumsalze mit Schwefelsäure gewonnen (Nr. 33). Kaliumjodid kann sehr bequem durch Umsetzung von Ferrojodid mit Kaliumcarbonat erhalten werden, wobei Eisen und Kohlensäure in unlöslicher Verbindung ausfallen (Nr. 39).

---

[1]) Ad. Wurtz, Ann. Chim. Phys. (3) 11, 250 (1844).

Die elektrolytische Dissoziation [1]) unterscheidet sich dadurch von der einfachen Dissoziation, dass die Spaltungsstücke elektrisch geladen sind, und dass ihr Grad in höchstem Masse von dem Medium abhängt, in dem der Elektrolyt gelöst ist:

$2HJ = H_2 + J_2$ (nichtelektrolytische Dissoziation),

$HJ = H^{\cdot} + J'$ (elektrolytische Dissoziation in wässeriger Lösung).

In ihren Reaktionen werden Elektrolyte durch diese doppelte Möglichkeit der Dissoziation vielseitiger. Nach der ersten Gleichung ist Jodwasserstoff bei höheren Temperaturen ein Reduktionsmittel; nach der zweiten Gleichung wirkt er als Säure.

Die elektrolytische Dissoziation wird auf physikalischem Wege entweder durch Bestimmung der Molekulargrösse des gelösten Stoffes nach den osmotischen Methoden oder durch Leitfähigkeitsbestimmungen nachgewiesen und gemessen [Arrhenius [2])], vgl. Nr. 34. Sehr anschaulich wird nach Nernst [3]) der Vorgang der elektrolytischen Dissoziation, wenn man die Elektrizität als etwas Materielles auffasst und ihre Elementarquanta (Elektronen) den Atomen ähnlich mit besondern Symbolen (+) und (−) bezeichnet, wobei es zunächst dahingestellt bleiben soll, ob die positive Elektrizität nicht etwa nur als ein Fehlen negativer zu denken ist. Die elektrolytische Dissoziation reiht sich dadurch den Reaktionen mit „doppelter Umsetzung" an; die Elementaratome der Verbindung teilen sich in die überall als vorhanden anzunehmende neutrale Elektrizität (Neutron) so, dass eine Verbindung von einem Elementaratom mit positivem Elektron (Kation) und eine zweite mit negativem Elektron (Anion) entsteht:

AB	+	(+)(−)	⇄	A(+)	+	B(−)
binäre Verbindung		Neutron		Kation		Anion.

Verdünnungsgesetz. Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf die Dissoziation binärer Elektrolyte ergibt:

$$\frac{[\text{Kation}]\,[\text{Anion}]}{[\text{undissoziierte Verbindung}]} = k.$$

Ist im speziellen Falle der Bruchteil eines Grammoleküls des binären Elektrolyten, der der Dissoziation anheim gefallen ist, α (Dissoziationsgrad), $1-\alpha$ also der im Gleichgewichte befindliche nicht dissoziierte Anteil, so wird bei der Verdünnung v die Konzentration der undissoziierten Verbindung $\frac{1-\alpha}{v}$ und die der Ionen jeweils $\frac{\alpha}{v}$; das Massenwirkungsgesetz liefert dann die Beziehung:

$$\frac{\left(\frac{\alpha}{v}\right)^2}{\frac{(1-\alpha)}{v}} = k; \quad \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} = k$$ [Ostwaldsches Verdünnungsgesetz [4])].

Der Dissoziationsgrad α kann im Maximum (für vollständige Dissoziation) gleich 1 werden; man sieht, dass dies um so näher erfüllt ist, je grösser v wird. Über ein bequemes Beispiel, die Dissoziation mit fortschreitender Verdünnung zu zeigen vergleiche Nr. 37.

Ionisierungstendenz. Für die Kraft, mit welcher die Elektronen an die Atome gebunden sind (Ionisierungstendenz, Haftintensität, Elektroaffinität), gibt die

---

[1]) Näheres u. a. bei M. le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, Leipzig.

[2]) S. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chemie 1, 631 (1887).

[3]) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl. 352, 390 (1906).

[4]) Vgl. W. Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, 3. Aufl. 400 (1899).

Spannung, welche nötig ist, um bei der Elektrolyse die Abscheidung der Stoffe, also Trennung von Atom und Elektrizität zu bewirken [Zersetzungsspannung[1])] ein gewisses Mass. In der folgenden Tabelle sind, auf Wasserstoff als Nullpunkt[2]) bezogen, die Spannungen in Volt angegeben, welche die Entladung einiger Metallionen aus ihren normalen Lösungen gestatten:

Mg	+ 1·482	*Cd*	+ 0·420	*Pb*	+ 0·151
Al	+ 1·276	*Fe*	+ 0·344	*Cu*	— 0·329
Mn	+ 1·075	*Co*	+ 0·232	*Ag*	— 0·753
Zn	+ 0·770	*Ni*	+ 0·228		

In dieser Spannungsreihe findet man die längst übliche Anordnung der Metalle in edle und unedle Metalle wieder. Zur Bildung einfacher Ionen sind vorzugsweise Metalle mit grosser Ionisierungstendenz befähigt. Einfache Ionen edler Metalle sind wenig stabil, weswegen die Zahl und Bedeutung der einfachen Salze der Edelmetalle weit hinter der ihrer komplexen Salze zurücksteht (vgl. Kapitel IV und V).

Hydrolytische Dissoziation. Die Darstellung der Salze durch Neutralisation ist umkehrbar: Ist M ein Metall, R ein Säureradikal, so gilt die Gleichgewichtsreaktion:

$$MOH + HR \underset{\text{Hydrolyse}}{\overset{\text{Neutralisation}}{\rightleftarrows}} MR + H_2O.$$

Liest man diese Gleichung von rechts nach links, so hat man den allgemeinen Ausdruck für die Hydrolyse, d. h. die Spaltung eines Salzes in Säure und Base. Neutralisation und Hydrolyse sind also reziproke Vorgänge. Die Frage, welcher von beiden Vorgängen überwiegt, ist für die präparative Chemie der Salze von grösster Bedeutung. Das Massenwirkungsgesetz liefert:

$$\frac{[HR][MOH]}{[MR][HOH]} = K.$$

Salze, Säuren, Basen und Wasser sind nach folgenden Gleichungen elektrolytisch dissoziiert:

$$\begin{aligned} &1. \quad MR = M^{\cdot} + R', \\ &2. \quad HR = H^{\cdot} + R', \\ &3. \quad MOH = M^{\cdot} + OH', \\ &4. \quad HOH = H^{\cdot} + OH'. \end{aligned}$$

Die entsprechenden Dissoziationskonstanten K_1, K_2, K_3, K_4 sind dann folgendermassen auszudrücken:

$$K_1 = \frac{[M^{\cdot}][R']}{[MR]};\; K_2 = \frac{[H^{\cdot}][R']}{[HR]};\; K_3 = \frac{[M^{\cdot}][OH']}{[MOH]};\; K_4 = \frac{[H^{\cdot}][OH']}{[HOH]}.$$

Setzt man die sich aus diesen Gleichungen für die Konzentration der undissoziierten Bestandteile ergebenden Werte in die Gleichung der Hydrolyse ein, so erhält man:

$$K = \frac{K_1 \cdot K_4}{K_2 \cdot K_3}.$$

In dieser Gleichung sind alle wesentlichen Erscheinungen bei der Neutralisation und Hydrolyse ausgedrückt. Die Hydrolyse eines Salzes wird danach um so stärker,

[1]) Vgl. W. Nernst, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1547 (1897) Vortrag.

[2]) Die Wahl eines konventionellen Nullpunktes ist nötig, da nur Differenzen von Spannungen messbar sind.

je grösser K_4, also je höher die Temperatur ist[1]) und je kleiner K_2 und K_3, je schwächer also die zugrunde liegende Säure und Base ist. Da die Schwäche der Basen mit der Valenz des Metalls zu wachsen pflegt, sind demnach gleichartige Salze mehrwertiger Metalle (*Fe*, *Al*, *Sb*, *Bi*) stärker hydrolysiert, als die niedriger wertigen (*Mn*, *Ba*), vgl. Nr. 40—41. Äusserst stark hydrolysiert sind die Halogenide vierwertiger Elemente (*Sn*, *Si*, *Ti*), vgl. Nr. 50—52, die daher in reinem Zustande nur bei Abwesenheit von Wasser gewonnen werden können. Wenn man Chlorschwefel (vgl. Nr. 45) als Schwefelsalz der Salzsäure auffassen würde, so bildete diese Verbindung das Extrem der leicht hydrolysierbaren Chloride, insofern der metallisch positive Charakter des mit dem Halogen verbundenen Elementes hier völlig verschwunden ist.

Salze schwacher Säuren und schwacher Basen, wie die Sulfide des Aluminiums (Al_2S_3 Nr. 4, 5) und Titans lassen sich ebenfalls nur unter Ausschluss von Wasser bereiten. Sind sie synthetisch krystallisiert erhalten worden, so tritt die zu erwartende Hydrolyse infolge der Reaktionsträgheit kompakter Stoffe bisweilen nur mit geringer Geschwindigkeit ein (vgl. z. B. TiS_2 Nr. 58).

Betrachtet man die Phosphide, die Nitride und gewisse Carbide als Metallsalze des Phosphorwasserstoffs, des Ammoniaks und der Kohlenwasserstoffe, also von Wasserstoffverbindungen, deren Säurenatur minimal ausgeprägt, deren K_2 also überaus klein ist, so wird verständlich, weshalb diese Stoffe nur bei Abwesenheit von Wasser, und zwar am besten aus den Elementen hergestellt werden können und durch Hydrolyse überaus leicht die genannten Wasserstoffverbindungen liefern. Hierauf beruht die Darstellung des Phosphorwasserstoffs aus Phosphorcalcium oder Phosphormagnesium (Nr. 63), des Acetylens aus Calciumcarbid (Nr. 64) und des Ammoniaks aus Magnesiumnitrid oder Bornitrid (Nr. 60—61).

a. Säuren und Basen

Nr. 34. Physikalisch-chemischer Nachweis der elektrolytischen Dissoziation

Zum Nachweise der Dissoziation eines in Wasser gelösten Stoffes bestimme man kryoskopisch das Molekulargewicht von Salpetersäure einmal in Wasser als Lösungsmittel und ferner in Nitrobenzol als Lösungsmittel. Man entwässere möglichst starke Salpetersäure durch Destillation mit dem gleichen Raumteile konzentrierter Schwefelsäure und befreie das Destillat von Stickoxyden mittels Durchleitens von trockener Luft.

Über die Ausführung der kryoskopischen Bestimmung vergleiche H. Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, Berlin 1898. Man verwende etwa 22 g Wasser, bzw. 25 g Nitrobenzol und stelle Versuche mit etwa 0·2, 0·4, 1·0 und 1·5 g Salpetersäure an. Man findet in Nitrobenzol annähernd den der Formel HNO_3 entsprechenden Wert des Molekulargewichtes, in Wasser dagegen die Hälfte.

[1]) Die Dissoziation des Wassers ist an sich äusserst gering, steigt aber verhältnismässig rasch mit der Temperatur.

Zum primitiven Nachweise, dass durch diese Spaltung die wässerige Lösung ein Leiter der Elektrizität geworden ist, schaltet man in den Stromkreis einer Glühlampe zwei Platinelektroden, die in ein Becherglas mit Wasser tauchen; beim Einschalten des Stromes leuchtet die Glühlampe nicht, da Wasser nahezu vollkommen isoliert. Fügt man einige Tropfen Salpetersäure zu, so leuchtet die Glühlampe, und gleichzeitig beginnt Elektrolyse in der Lösung.

Wiederholt man den Versuch mit Nitrobenzol und wasserfreier Salpetersäure, so leitet die Flüssigkeit in keinem Falle.

Nr. 35. Bromwasserstoff

a. Aus den Elementen[1]). Es werden hintereinander geschaltet: ein Kippscher Wasserstoffapparat, eine Schwefelsäure waschflasche, eine in einem weiten Becherglase stehende, mit 80 g Brom gefüllte Waschflasche und eine etwa 25 cm lange, 1 cm weite Glasröhre, die auf 8—12 cm locker mit Platinasbest (vgl. Nr. 28) gefüllt ist und mit einem Brenner mit Breitbrenneraufsatz erwärmt werden kann; ferner ein mit Glasscherben und schwach befeuchtetem roten Phosphor gefülltes U-Rohr, eine aus einem Probierglase gefertigte Waschflasche mit 1 ccm Wasser und schliesslich zwei grosse, je mit 35 g Wasser gefüllte Waschflaschen, die im Laufe des Versuchs zuerst mit Eiswasser, später mit Eiskochsalzmischung gekühlt werden.

Bei Beginn des Versuches öffnet man den Apparat zwischen dem Kontaktrohre und dem Phosphorrohre und füllt ihn bis dahin mit Wasserstoff. Dann erwärmt man die Kontaktschicht bis zu beginnendem Glühen und stellt, wenn die Gase hinter der Kontaktschicht farblos werden, die Verbindung mit den Vorlagen wieder her. Die Bromzufuhr wird durch geeignetes Eingiessen von warmem — nicht heissem — Wasser in das die Bromflasche umgebende Becherglas geregelt. Die Gase hinter der Kontaktschicht müssen dauernd bromfrei, also farblos sein.

Man erhält in der ersten vorgelegten Waschflasche rauchende Bromwasserstoffsäure, deren Gehalt man durch Wägung feststellt.

b. Über Phosphorbromid[2]). Ein mit Stopfen und Tropftrichter versehener $^1/_2$ Literkolben steht durch ein Ableitungsrohr mit zwei hintereinander geschalteten U-Röhren in Verbindung, von denen ein

[1]) V. Merz und E. Holzmann, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 22, 867 (1889). Vgl. über die Theorie der Brom- und Jodwasserstoffbildung W. Nernst, Theoretische Chemie, 4. Aufl., 433 (1903).

[2]) Über eine wesensgleiche Darstellung von Jodwasserstoff vgl. L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 7. Aufl., 340 (1905).

rechtwinklig gebogenes Rohr in einen als Vorlage dienenden Kolben führt. Man beschickt den Entwicklungskolben mit 25 g Sand, schichtet ein Gemisch von 100 g Sand und 25 g roten Phosphor darüber und feuchtet das Ganze mit 45 ccm Wasser an; das erste U-Rohr ist mit Glasscherben, das zweite mit Glasscherben und etwas feuchtem roten Phosphor, die Vorlage mit 80 ccm Wasser gefüllt. Das Einleitungsrohr reiche bis dicht über die Oberfläche des vorgelegten Wassers und tauche erst gegen Schluss der Entwicklung ein, da die Flüssigkeit sonst leicht zurücksteigt.

Man umwickelt den Entwicklungskolben mit einem Tuche, da er zu Anfang bisweilen springt, kühlt das erste U-Rohr mit einer Eiskochsalzmischung, die Vorlage mit Eis, und tropft — zuerst sehr langsam — aus dem Tropftrichter 200 g Brom auf den mit Sand gemischten Phosphor. Zu Beginn der Reaktion kühlt man durch Einstellen des Entwicklungskolbens in eine Schale mit kaltem Wasser. Ausbeute etwa 250 g konzentrierte Bromwasserstoffsäure, deren Dichte mit einem Aräometer zu bestimmen ist. Anschlusspräparate: Cupribromid Nr. 37; Ammoniumtribromid Nr. 69; Hexamminnickelobromid Nr. 128; Praseokobaltbromid Nr. 135.

Nr. 36. Thallohydroxyd und Thallioxydhydrat

13·3 g Thallonitrat ($^1/_{20}$ Mol.)[1]) werden in einem Platintiegel mit 3 g konzentrierter Schwefelsäure vom Rande aus abgeraucht, wobei man den Bunsenbrenner andauernd in der Hand bewegt. Die Umsetzung ist beendet, wenn keine Dämpfe mehr entweichen. Das Thallosulfat wird in 50 g Wasser gelöst und die siedende Lösung mit einer Lösung von ca. 8 g krystallisiertem Bariumhydroxyd so gefällt, dass ein kleiner Überschuss von Barium in der Lösung enthalten bleibt; man filtriert und fällt ihn durch vorsichtigen Zusatz einiger Tropfen äusserst verdünnter Schwefelsäure. Ein Tropfen, der aus der fertigen Lösung mit einer Capillarröhre entnommen wird, darf weder mit Bariumsalzen, noch mit Schwefelsäure eine Fällung geben. Man dampft die neutralisierte Lösung auf etwa 25 ccm ein, filtriert nochmals, engt auf etwa 5 ccm ein und lässt im Exsiccator über Kalk auskrystallisieren. Die Krystalle

[1]) Zur Gewinnung von Thallonitrat aus Thalliummetall wird das zerschnittene Metall in der berechneten Menge verdünnter Salpetersäure gelöst, die heisse, schwach sauere Lösung zur Entfernung von Blei mit Schwefelwasserstoff gefällt, und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft; die Krystalle werden auf einer Glaskugel abgesaugt und Mutterlauge nebst Waschwasser zur weiteren Krystallisation eingeengt. Ausbeute theoretisch.

werden abgesaugt, die Lauge eventuell noch weiter eingeengt und wieder abgesaugt. Der Rest der Mutterlauge werde mit etwas Salpetersäure neutralisiert und das zurückgewonnene Thallonitrat zu Reaktionen verwandt. Thallohydroxyd besteht aus hellgelben, in Wasser sehr leicht löslichen Krystallen; die Lösung ist stark alkalisch; ihre Leitfähigkeit kommt der der Natriumhydroxydlösung nahe[1]). Mit Thallohydroxydlösung befeuchtetes Papier dient als Reagens auf Ozon.

Reaktionen der Thallosalze. Thallosalzlösungen geben mit Jodiden einen gelben, sehr schwer löslichen Niederschlag von Thallojodid (Analogie mit AgJ); mit Platinchlorwasserstoffsäure fällt hellgelbes, schwer lösliches Thalliumplatinchlorid, $Tl_2[PtCl_6]$ (Analogie mit $K_2[PtCl_6]$); mit Ammoniumsulfid oder mit Schwefelwasserstoff nach Zusatz von Natriumacetat fällt tiefbraunes Thallosulfid (Analogie Ag_2S).

Thallioxydhydrat (analog dem Ferrioxydhydrat). Ein Teil der Thallonitratlösung wird durch Zugabe eines Überschusses von Brom oxydiert, und die braune Lösung mit konzentriertem Ammoniak gefällt. Man wäscht den sehr feinen und sich deshalb nur sehr langsam absetzenden Niederschlag durch Dekantieren mit ammoniakhaltigem Wasser aus, bis die abgegossene Flüssigkeit bromfrei ist, und bringt ihn erst dann aufs Filter. Man trockne ihn im Exsiccator über Schwefelsäure, da er bei höherer Temperatur unter Wasserverlust in Thallioxyd übergeht.

b. Halogenverbindungen

Nr. 37. Cupribromid und Cuprobromid

16 g Cuprioxyd werden in einer 33 g Bromwasserstoff enthaltenden Bromwasserstoffsäure gelöst. Die Lösung wird filtriert und in einer Abdampfschale stark eingedampft, wobei sie sich dunkel färbt. Im Exsiccator über Schwefelsäure, am besten im Vakuum, erstarrt der Schaleninhalt in einigen Tagen fast völlig. Man zerreibt die ausgeschiedenen Massen täglich einmal, wodurch der Trocknungsprozess beschleunigt wird. Cupribromid ist tiefschwarz und glänzend, etwa wie Jod.

Eine Probe werde in einer Abdampfschale vorsichtig erwärmt; sie verliert Brom und geht in weisses Cuprobromid über. Cuprobromid ist in Wasser praktisch unlöslich.

Die Lösung des Cupribromids ist je nach ihrer Konzentration verschieden gefärbt: die verdünntesten Lösungen, die fast nur die Ionen des Stoffes enthalten, sind hellblau; die konzentriertesten durch die

[1]) Vgl. F. Kohlrausch und L. Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, S. 158 u. 167.

Eigenfarbe des nicht ionisierten Cupribromids dunkelbraun; in mittleren Konzentrationen erhält man Mischfarben[1]).

Nr. 38. Cuprochlorid[2])

50 g krystallisiertes Cuprisulfat und 25 g Natriumchlorid (oder 37 g krystallisiertes Cuprichlorid) werden mit 150 g konzentrierter Salzsäure und etwa 20 g Kupferspänen in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt, bis nach etwa einer Stunde die blaue Farbe verschwunden ist. Die Lösung wird von dem Rückstande in etwa 1 Liter Wasser, das mit etwas Schwefligsäurelösung versetzt ist, abgegossen, wobei sich das in verdünnter Salzsäure nicht lösliche Cuprochlorid weiss abscheidet. Man wäscht durch Dekantieren aus, wobei man zweckmässig etwas Schwefligsäurelösung zufügt. Schliesslich wird der Niederschlag abgesaugt, zunächst mit Eisessig und dann mit Alkohol und Äther gewaschen. Man trocknet ihn im Wasserdampftrockenschranke. Ausbeute: etwa 20 g.

Nr. 39. Kaliumjodid

Durch Einwirkung von Jod auf Kalilauge erhält man ein Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat, das durch Eindampfen unter Zusatz von Kohle und Erhitzen bis zum Glühen reduziert werden kann. Durch Auslaugen mit Wasser und Krystallisation wird das Präparat gereinigt[3]). Unter Umgehung einer Jodatbildung gewinnt man Kaliumjodid durch Umsetzung von Ferrojodid, das aus den Elementen synthetisch gewonnen wird, mit Kaliumcarbonat.

7—8 g Eisenfeilspäne und 50 ccm Wasser werden in einem $^1/_4$ l Erlenmeyerkolben unter Umschütteln portionsweise mit 25 g Jod vermischt. Die Mischung wird etwas erwärmt, bis alles Jod gebunden und die Farbe der Lösung sattgelb geworden ist (Ferrojodid); die vom überschüssigen Eisen abgegossene Flüssigkeit wird mit weiteren 5 g Jod bis zur Lösung erwärmt[4]) und durch Eingiessen in eine in einer Abdampfschale siedende Lösung von 17 g Kaliumcarbonat in 50 ccm Wasser gefällt. Die zuerst ziemlich dick werdende Mischung wird bei weiterem Erhitzen dünnflüssig, während sich die Eisenoxyde abscheiden. Eine kleine abfiltrierte Probe muss farblos und eisenfrei sein; andern-

---

[1]) Auf der dunkeln Farbe des nicht ionisierten Cupribromids beruht eine charakteristische Kupferreaktion P. Sabatier, Chem. Zentralblatt 1894, I, 657.

[2]) F. Wöhler, Liebigs Ann. 130, 373 (1864).

[3]) Vgl. die Darstellung von Kaliumbromat und Bromid Nr. 78.

[4]) Der Jodzusatz bewirkt, dass das Eisen bei der nachfolgenden Fällung als leicht filtrierbarer, ferrioxydhydrathaltiger Niederschlag ausgeschieden wird; Ferrocarbonat würde sich schwer filtrieren lassen.

falls wäre noch ein wenig Kaliumcarbonat zu der siedenden Lösung zu geben. Das Filtrat wird zunächst in einer Abdampfschale stark eingekocht, wiederum filtriert und dann in einem Becherglase eingeengt, bis eben Krystallabscheidung beginnt. Man überlässt die Lösung zur langsamen Krystallabscheidung an einem warmen Orte (etwa oberhalb des Wasserdampftrockenschrankes) sich selbst. Schliesslich lässt man völlig erkalten. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf eine Glaskugel abgesaugt und mit ein wenig kaltem Wasser abgespült. Spülwasser und Mutterlauge werden zur Gewinnung weiterer Krystallportionen eingeengt. Ausbeute: 25—35 g.

Das Kaliumjodid darf sich beim Ansäuern der wässerigen Lösung nicht gelb färben, was auf einen Gehalt an Kaliumjodat deuten würde.

Nr. 40. Bariumchlorid aus Witherit

Beim Lösen von Witherit in Salzsäure erhält man eine u. a. durch Eisen verunreinigte Lösung von Bariumchlorid. Das Eisen wird am einfachsten durch Oxydation mit etwas Chlorwasser und Fällen mit überschüssigem Witheritpulver entfernt (vgl. die Bariumcarbonatmethode der qualitativen Analyse und die verschiedene Fällbarkeit der Metalle durch verschieden starke Hydrolyse, S. 57). Von Calcium- und Strontiumchlorid wird das schwerer lösliche Bariumchlorid durch Krystallisation gereinigt.

Man bestimmt zunächst den Gehalt einer reinen, konzentrierten Salzsäure mit einem Aräometer und berechnet, wieviel von ihr zum Lösen von 100 g Witherit erforderlich ist (80—100 g). Die notwendige Menge Säure wird in einer 2 Liter fassenden Flasche (nicht einem dünnwandigen Kolben) mit Wasser auf $1^1/_2$ Liter verdünnt und mit dem gepulverten Witherit bis zur Lösung warm gestellt; ungelöst bleiben Silicate. Man fügt 50 ccm Chlorwasser und etwa 5—10 g Witheritpulver hinzu und lässt die Mischung unter öfterem Umschütteln warm stehen. Am nächsten Tage werden wieder 2—5 g Witheritpulver zugesetzt. Von Zeit zu Zeit wird eine Probe der Lösung abgegossen, mit Salzsäure angesäuert und mit Rhodankalium auf Ferrigehalt geprüft. Wenn alles Eisen gefällt ist, filtriert man ab und dampft zur Krystallisation in einer Abdampfschale ein. Wenn beim Eindampfen noch etwas vordem kolloidal gelöstes Ferrioxydhydrat abgeschieden werden sollte, filtriert man nochmals, nachdem die Lösung auf das halbe Raummass eingekocht ist. Man sammelt die Krystalle in einem Trichter über einer Glaskugel und gewinnt aus der Mutterlauge den Rest Bariumchlorid. Die vereinigten Portionen werden dann nochmals aus Wasser, das mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert ist, umkrystallisiert. Ausbeute: 100—110 g.

Nr. 41. Manganochlorid aus Manganlaugen

Aus den Ablaugen der Chlordarstellung aus Braunstein und Salzsäure kann leicht krystallisiertes, reines Manganochlorid gewonnen werden, wenn man das Eisen in ähnlicher Weise wie bei der Bariumchloriddarstellung entfernt.

Ebenso können die Ablaugen von der Wasserstoffdarstellung aus Zink und Säuren von Eisen befreit und auf reine Zinksalze verarbeitet werden.

Man dampft 2—3 Liter der Lauge in einer Abdampfschale zur Entfernung gelösten Chlorwasserstoffs auf freier Flamme ein und nimmt den beim Erkalten erstarrten Rückstand in etwa 3—4 Liter Wasser auf. Hiervon verdünnt man in einer Flasche den zehnten Teil stark mit Wasser und fällt ihn, ohne einen Überschuss anzuwenden, mit Natronlauge: man lässt absitzen, hebert die klare Lösung ab, schüttelt den Schlamm mit destilliertem Wasser durch und wäscht so fortfahrend durch Dekantieren aus, bis — nach 3—4 Tagen — alles Natriumsalz entfernt ist. Den erhaltenen Manganschlamm fügt man zu den übrigen neun Zehnteln der Lösung und lässt die Mischung in einer starkwandigen Fünfliterflasche mehrere Tage unter öfterem Umschütteln warm stehen, bis alles Eisen durch das Manganohydroxyd gefällt ist, wovon man sich in einer Probe mit Rhodankalium überzeugt. Dauer der Eisenfällung etwa 2 Tage. Dann filtriert man durch ein grosses Faltenfilter und kocht die Lösung stark bis zur Krystallabscheidung ein. Man stört die Krystallisation durch Umschwenken der in einen Erlenmeyerkolben überführten Flüssigkeit unter dem Strahle der Wasserleitung, saugt die Krystalle über einer Glaskugel ab und wäscht sie zunächst mit 50%igem, dann mit reinem Alkohol. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Eindampfen eine zweite Krystallisation. Wenn nötig, krystallisiert man die Produkte der ersten Krystallisation noch einmal um. Man lässt die alkoholfeuchten, hellrosa gefärbten Krystalle an der Luft trocknen.

Nr. 42. Wasserfreies Ferrichlorid; Chlorbereitung

Eine tubulierte Retorte (vgl. Fig. 14, S. 72) von etwa 250 ccm Inhalt wird an der Halsmündung so eingeklammert, dass ihr — 1—2 cm weiter — Hals horizontal steht. In den Hals wird ein Bündel von 10—25 g 0·1 cm starken Eisendrahts geschoben, und die Halsmündung mit zwei Schwefelsäurewaschflaschen und einem Entwickler für Chlor verbunden. Auf den Tubus der Retorte wird senkrecht ein etwa 50 cm langes, 1 cm weites Ableitungsrohr mit einem Stücke weiten Gummischlauchs aufgedichtet. Der ganze Apparat wird unter dem Abzuge aufgebaut.

Während man die Stelle des Retortenhalses, in der das Eisendrahtbündel liegt, mit einer kleinen Flamme, die das Glas nicht berührt, schwach erwärmt, wird ein ziemlich lebhafter Chlorstrom eingeleitet. Sehr bald beginnt unter Glüherscheinung die Chloridbildung, und ein Regen prächtiger, schillernder Blättchen fällt in die Kugel der Retorte. Mit einer zweiten, gross brennenden Flamme erwärmt man unter Fächeln den Hals zwischen dem Eisen und der Retortenkugel, damit alles Ferrichlorid in die Kugel sublimiere. Das wenige Ferrichlorid, das sich im Ableitungsrohre ansetzt, kann leicht durch Anklopfen zum Herabfallen gebracht werden.

Nach Beendigung des Versuches wird das sehr hygroskopische Präparat schnell in ein trockenes Pulverglas geschüttet. Das Präparat hält sich unter einem gut schliessenden, mit einer Spur Vaseline bestrichenen Stopfen beliebig lange.

Chlorbereitung

Zur Bereitung grösserer Mengen von Chlor bedient man sich der Oxydation von Salzsäure durch Braunstein. Ein $1^1/_2$—2 Liter fassender Rundkolben (vgl. Fig. 13, S. 67) wird zur Hälfte mit nussgrossen Stücken Braunstein und so viel roher, konzentrierter Salzsäure gefüllt, dass die Flüssigkeit den Braunstein eben bedeckt. Eine einmalige Beschickung mit Braunstein reicht für mehrere Füllungen mit Säure aus. Der Kolben ist mit einem zweifach durchbohrten Stopfen verschlossen; durch die eine Durchbohrung führt ein 20—30 cm über den Stopfen herausragendes Trichterrohr (Sicherheitsrohr), durch die andere ein rechtwinklig gebogenes Ableitungsrohr. Zur Entwicklung erhitzt man den auf einem Baboschen Siedetrichter stehenden Kolben gelinde; durch Einstellen der Flammengrösse lässt sich der Chlorstrom leicht regulieren. Das Chlorgas wird mit Wasser gewaschen und, falls erforderlich, ein- bis zweimal mit Schwefelsäure getrocknet.

Sehr bequem, aber nur bei häufiger Benutzung empfehlenswert, ist die Verwendung von käuflichem Chlor, das in scharf getrocknetem Zustande, flüssig in Stahlflaschen in den Handel kommt.

Zur Herstellung einer von vornherein bestimmten Gewichtsmenge Chlor verwendet man die Umsetzung von überschüssigem Chlorwasserstoff mit abgewogenen Mengen von Permanganaten oder Pyrochromaten[1]):

$$KMnO_4 + 8HCl = MnCl_2 + KCl + 4H_2O + 5Cl$$
$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 7H_2O + 6Cl.$$

[1]) C. Graebe, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 35, 43 (1902).

Nr. 43. Wasserfreies Ferrochlorid — Chlorwasserstoffbereitung

Wasserfreies Ferrochlorid ist schwieriger darzustellen als Ferrichlorid, da sein Siedepunkt viel höher liegt. Man klammert ein Porzellanrohr von 50—60 cm Länge und 3 cm innerer Weite (Kgl. Porzellanmanufaktur Berlin Nr. 0·2549) wagerecht in geeigneter Höhe über einer Gebläseflamme im Abzuge fest und schiebt einen aus Asbestpappe gefertigten Heizkasten (vgl. Fig. 3, S. 2) darüber. In das Porzellanrohr, und zwar genau an die Stelle, die am höchsten erhitzt werden kann, bringt man ein lockeres, 12—15 g schweres Bündel aus 0·1 cm starkem Eisendraht. Von der einen Seite wird ein lebhafter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet, der aus 750 ccm roher, konzentrierter Salzsäure mit roher, konzentrierter Schwefelsäure entwickelt wird (vgl. unten). Über das andere Ende wird ein Bechergläschen gestülpt. Man sorge während des Versuches für möglichst hohe Temperatur. Das Präparat kondensiert sich an den kälteren Stellen des Porzellanrohres und zum geringen Teile am Boden des Bechergläschens.

Man erhält 15—20 g schmutzig weisse, hygroskopische Krystallblättchen.

Kleinere Mengen Ferrochlorid kann man entsprechend in einem weiten Stücke Verbrennungsrohr herstellen, das in einem Verbrennungsofen erhitzt wird; die Hitze des Reihenbrenners genügt nicht.

In entsprechender Weise erhält man aus Aluminium und Chlorwasserstoff Aluminiumchlorid. Näheres vgl. L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 7. Aufl. 346 (1905).

Chlorwasserstoffbereitung

Kleine Mengen Chlorwasserstoff entnimmt man am bequemsten einem Kippschen Apparate, der mit grossen Stücken Ammoniumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure beschickt ist. Bei längerer Entnahme wirkt das dann eintretende starke Schäumen lästig.

Grössere Mengen Chlorwasserstoff erhält man, wenn man 200 g Kochsalz mit einem erkalteten Gemische von 320 g Schwefelsäure und 80 g Wasser in einem Rundkolben auf dem Baboschen Siedetrichter mässig erhitzt. Beim Abkühlen lässt die Gasentwicklung nach und kann durch erneutes Erhitzen wieder in Gang gebracht werden. Wenn die Mischung verbraucht ist, giesst man den Rückstand warm aus dem Kolben, weil er beim Erkalten fest wird, und sein Herauslösen dann sehr unbequem ist.

Sehr empfehlenswert ist auch das folgende Verfahren[1]), das auf der geringen Löslichkeit von Chlorwasserstoff in Schwefelsäure beruht. Man lässt konzentrierte Schwefelsäure aus einem Tropftrichter in eine verschlossene grosse Saugflasche zu konzentrierter Salzsäure langsam so einfliessen, dass die Schwefelsäure zunächst in ein in der Salzsäure stehendes Probierglas tritt, über dessen Rand sie gleichmässig zur Salzsäure herabrinnt; zweckmässig gibt man eine Hand voll Kochsalz zur Salzsäure. Der Gasstrom, der aus der Saugröhre der Saugflasche entweicht, lässt sich leicht durch Einstellen des Tropftrichterhahnes regulieren.

Man kann auch umgekehrt die Salzsäure zur Schwefelsäure treten lassen, muss aber in diesem Falle das zu einer Capillare ausgezogene Ablaufrohr des Tropftrichters bis auf den Boden der Saugflasche reichen lassen, damit die Salzsäure in der spezifisch schwereren Schwefelsäure aufsteigen und sich mit ihr mischen kann.

Nr. 44. Wasserfreies Chromtrichlorid

Man erhitzt in dem Apparate von Nr. 43 10—20 g grob pulverisiertes Chrommetall (Nr. 3) in einem ganz trockenen, lebhaften Chlorstrome $^1/_2$—1 Stunde; wesentlich ist, dass man mit dem Erhitzen erst beginnt, wenn alle Luft im Apparate durch Chlor verdrängt ist, was wenigstens eine halbe Stunde in Anspruch nimmt. Auch sei die Temperatur möglichst hoch. Nach dem Erkalten verdrängt man das Chlor durch trockenes Kohlendioxyd und schüttet das Präparat aus dem Rohre. Man findet prächtig violette, glänzende Blättchen, und neben ihnen ein dunkleres, mehr braunstichig gefärbtes, mikrokrystallinisches Pulver von Chromtrichlorid; man sammle beide getrennt. Chromtrichlorid ist infolge sehr geringer Lösungsgeschwindigkeit in Wasser praktisch unlöslich.

Das Porzellanrohr ist nach dem Versuche nur schwer zu reinigen. Man verstopfe es an einem Ende und fülle es mit roher konzentrierter Salzsäure, der etwas Ferrosulfat zugesetzt ist. Anschlusspräparate: Chromnitrid Nr. 62, Hexamminchrominitrat und Chloropentamminchromichlorid Nr. 140.

Nr. 45. Schwefelchlorid, S_2Cl_2

Bei Zimmertemperatur ist von den Chloriden des Schwefels nur das Chlorid S_2Cl_2 beständig. Ausserdem existiert noch das Schwefeltetrachlorid, SCl_4, als gelblichweisser Stoff, der bei —31° schmilzt und schon wenige Grade über seinem

[1]) P. W. Hofmann, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 1, 272 (1868). Der gleiche Apparat dient zur Darstellung von Schwefeldioxyd: man lässt konzentrierte Schwefelsäure in käufliche Natriumbisulfitlauge einfliessen.

Schmelzpunkte zerfällt. In Gemischen von S_2Cl_2 und Cl_2 ist bei 0° auch die Verbindung SCl_2 enthalten[1]).

Eine tubulierte Retorte (Fig. 13) von 250 ccm Inhalt wird mit Kühler, Vorstoss und einer als Vorlage dienenden Saugflasche verbunden; von dem Saugröhrchen der Saugflasche führt ein Glasrohr in den oberen Teil des Abzuges. Die Retorte wird mit 100 g Schwefel beschickt und auf einem Baboschen Siedetrichter oder besser in einem Nickelluftbade (vgl. S. 3, Anm. 1) auf etwa 200—250° erhitzt. Durch den Tubus der

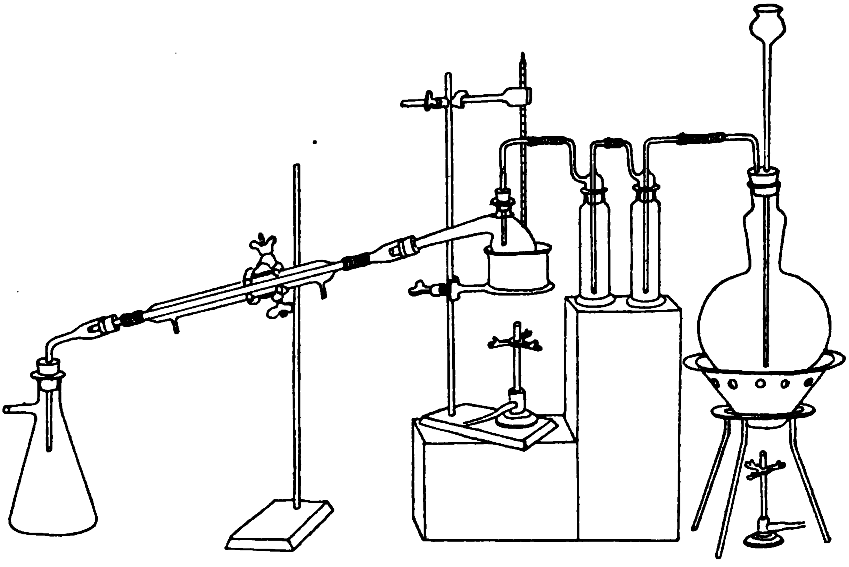


Fig. 13. Apparat zur Darstellung flüssiger Chloride

Retorte wird ein lebhafter Chlorstrom eingeleitet, der einmal mit Wasser und einmal mit Schwefelsäure gewaschen ist. Das gebildete Schwefelchlorid destilliert vollständig in die Vorlage ab; ein geringer schwarzer Anflug von Verunreinigungen des Schwefels bleibt zurück. Dauer des Versuches etwa 4 Stunden.

Man fügt zu dem Rohprodukte zur Bindung überschüssigen Chlors 10—15 g Schwefel und destilliert es aus einem Fraktionierkolben mit Kühler. Wenn unter 130° mehr als ein geringer Vorlauf von einigen Kubikzentimetern übergeht, so giesst man ihn zurück und gibt vor der Destillation noch etwas Schwefel zur Flüssigkeit. Man verwirft die ersten, unter 134° übergehenden Anteile und fängt ein Destillat als Rein-

[1]) Vgl. O. Ruff, G. Fischer, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 36, 418 (1903). O. Ruff, ibid. 37, 4513 (1904). A. H. W. Aten, Zeitschr. f. physik. Chemie 54, 85 (1905).

produkt auf, das zwischen 138° und 139° siedet. Nur gegen Ende der Destillation steigt der Siedepunkt durch Überhitzung der Dämpfe um einige Grade. Der Schwefelüberschuss bleibt im Kolben zurück. Zur Reinigung kann man die Destillation wiederholen. Die Ausbeute ist fast die theoretische.

Das Schwefelchlorid, S_2Cl_2, ist eine gewöhnlich gelbrote, schwere Flüssigkeit, die an der Luft schwach raucht, sehr unangenehm riecht und die Scheimhäute angreift. Im Vakuum destilliertes Schwefelchlorid sieht rein gelb aus. Man nehme die Darstellung und Destillation in einem Nebenraume für gröbere Arbeiten vor und giesse das Präparat nur unter einem Abzuge um.

Nr. 46. Chloride des Phosphors [1])

Chlor verbindet sich mit Phosphor, je nachdem Phosphor oder Chlor im Überschusse ist, zu flüssigem Phosphortrichlorid oder festem Phosphorpentachlorid. Phosphortrichlorid siedet unzersetzt bei 76°; Phosphorpentachlorid geht beim Erwärmen, ohne zu schmelzen, unmittelbar in den Dampfzustand über. Dichtebestimmungen [2]) zeigten, dass Phosphorpentachloriddampf bei 180° bereits beträchtlich, oberhalb 290° praktisch vollständig in Phosphortrichlorid und Chlor zerfallen ist, das durch seine gelbgrüne Farbe unmittelbar als solches identifiziert werden konnte [3]). Beim Abkühlen bildet sich unter Wiedervereinigung der Dissoziationsprodukte Phosphorpentachlorid zurück.

Phosphoroxychlorid wird am reinsten und bequemsten durch Oxydation von Phosphortrichlorid mit Kaliumchlorat gewonnen:

$$3PCl_3 + KClO_3 = 3POCl_3 + KCl.$$

Phosphortrichlorid. Zur Darstellung von Phosphortrichlorid wird der beim Chlorschwefel (Nr. 45) beschriebene Apparat verwandt, nur ist das Heizbad unter der Retorte überflüssig. Man zerschneidet 31 g gelben Phosphor in einer Reibschale unter Wasser in Stücke, nimmt sie mit einer Pinzette heraus, trocknet sie durch schnelles Abpressen mit Filtrierpapier und bringt sie durch den Tubus in die zweckmässig vorher mit Kohlendioxyd gefüllte Retorte. Man vermeide jede Berührung des gelben Phosphors mit der Hand, da er leicht Feuer fängt, und Phosphorbrandwunden sehr lästig und oft gefährlich sind. Etwa in der Reibschale verbliebene Phosphorreste entfernt man sorgfältig, am einfachsten durch Abgiessen des Wassers, Auswischen der Schale mit feuchtem Filtrierpapier und Verbrennen des Papiers im Ofen.

---

[1]) Einzelheiten für die Darstellung der Phosphorchloride sind entnommen aus L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 7. Aufl. 1905, S. 342—344.

[2]) A. Naumann, Liebigs Ann. Supplementband V, 349 (1867).

[3]) H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. 62, 1157 (1866). Liebigs Ann. 140, 168 (1866).

Leitet man in die Retorte Chlor, so entzündet sich der Phosphor, schmilzt und verbrennt mit fahler Flamme zu Phosphortrichlorid. Ein Erwärmen von aussen ist nicht nötig, wohl aber ein lebhafter, gleichmässiger Chlorstrom. Die Reaktion wird durch Höher- oder Niedrigerstellen des das Chlor in die Retorte führenden Röhrchens, das zu diesem Zwecke sich im Korke leicht verschieben lassen muss, geregelt: man schiebt das Röhrchen tiefer, wenn sich oben im Retortenhalse ein weisses Sublimat von Phosphorpentachlorid bemerkbar macht; man zieht es etwas höher, wenn reichlich ein gelbrotes Sublimat den Hals der Retorte undurchsichtig zu machen beginnt. Diese Regulierung, die für das gute Gelingen der Umsetzung wesentlich ist, macht keine Schwierigkeiten.

Das Rohprodukt wird zur Reinigung aus einem Fraktionierkolben destilliert, über dessen langes Destillationsrohr ein kleiner Kühlermantel geschoben ist (Fig. 6, S. 5). Kp. 76°. Ausbeute 100—120 g.

Phosphorpentachlorid. Ein etwa ein Liter fassendes Pulverglas wird mit einem dreifach durchbohrten Korke verschlossen; durch diesen führt 1. ein Tropftrichter, der knapp unterhalb des Korkes endet; 2. ein 1 cm weites Glasrohr, das zum Einleiten von Chlor bis in die Mitte der Flasche reicht, und 3. ein Ableitungsrohr, das unterhalb des Korkes endet und zum Entfernen unverbrauchten Chlors dient. Das Chlor wird oben durch ein seitliches Ansatzröhrchen in das 1 cm weite Rohr geleitet, das seinerseits durch einen Kork verschlossen ist; diese Vorrichtung ermöglicht eine leichte Beseitigung eventueller Verstopfungen des Einleitungsrohres durch Phosphorpentachlorid: man braucht dann nur den Kork zu entfernen und mit einem Glasstabe von oben durch das weite Einleitungsrohr zu stossen.

Zur Chlorierung lässt man Chlor in die Flasche treten und gleichzeitig Phosphortrichlorid aus dem Tropftrichter eintropfen. Beide verbinden sich sofort. Man sorge für einen Überschuss an Chlor. Zum Schlusse lockert man das gebildete Phosphorpentachlorid mit einem Spatel oder dicken Glasstabe auf und lässt die chlorgefüllte Flasche kurze Zeit stehen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Anschlusspräparat: Thionylchlorid Nr. 151.

Phosphoroxychlorid[1]. In einem Fraktionierkolben von 150 bis 200 ccm Inhalt, der mit Kühler und Vorlage verbunden ist, werden 69 g Phosphortrichlorid ($^1/_2$ Mol) in kleinen Portionen mit 21 g ($^1/_6$ Mol)

[1]) E. Dervin, Compt. rend. 97, 576 (1883).

feingepulvertem Kaliumchlorat vermischt; vor dem Zugeben einer weiteren Portion wartet man jedesmal, bis die durch gelindes Aufwallen sich bemerkbar machende Umsetzung beendet ist; zu Anfang kann man, falls erforderlich, schwach erwärmen. Sollte ein wenig Flüssigkeit in die Vorlage überdestillieren, so giesst man sie in den Fraktionierkolben zurück.

Nach beendeter Umsetzung destilliert man das Phosphoroxychlorid durch Erhitzen mit einer grossen Flamme, die man mit der Hand fächelnd um den Fraktionierkolben spielen lässt, ohne Thermometer völlig über und fraktioniert das Destillat aus dem gereinigten und getrockneten Apparate mit Thermometer, wobei man einige Tropfen Vorlauf gesondert auffängt. Kp. 110°. Anschlusspräparat: Triäthylphosphat Nr. 157.

Nr. 47. Chloride des Antimons

Antimontrichlorid. In einem $^3/_4$ Literkolben werden 100 g feingepulverter Grauspiessglanz in 400 g konzentrierter roher Salzsäure unter häufigem Umschütteln und Erwärmen auf einem Wasserbade möglichst vollständig gelöst. Dann kocht man 5 Minuten auf, um die Hauptmenge gelösten Schwefelwasserstoffes zu entfernen, setzt noch 5 ccm konzentrierte Salzsäure zu und saugt durch ein mit konzentrierter Salzsäure befeuchtetes Asbestpolster eines Büchnerschen Trichters ab.

Die Antimontrichloridlösung wird aus einer Retorte mit Thermometer destilliert, bis die Temperatur 120° beträgt; um Siedeverzug zu verhindern, legt man einige poröse Steinchen (kleine Stückchen Tonteller oder Bimsstein) in die Retorte. Es geht im wesentlichen eine verdünnte, eventuell arsenhaltige Chlorwasserstoffsäure über.

Der Rückstand wird, gegebenenfalls nach Filtration durch Asbest, aus einem Fraktionierkolben mit langem, fingerdickem, durch einen Kork angesetztem Kühlrohre (vgl. Fig. 7, S. 6) weiterdestilliert, wobei zuerst farblose, dann durch etwas Ferrichlorid gelblich gefärbte, antimonchloridhaltige Anteile erhalten werden. Wenn oberhalb 215° das Destillat wieder farblos übergeht, fängt man es in einem gewogenen Erlenmeyerkolben gesondert auf. Das Destillat erstarrt beim Abkühlen strahlig und kann durch nochmaliges Destillieren völlig gereinigt werden. Kp. 223°.

Die Vorläufe werden in viel Wasser gegossen, und das ausgeschiedene basische Antimonchlorid (im wesentlichen $SbOCl$ gemischt mit etwas Sb_2O_3) abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Anschlusspräparat: Antimonmetall Nr. 7.

Antimonpentachlorid. In geschmolzenes Antimontrichlorid wird zuerst in der Wärme, dann bei Zimmertemperatur trockenes Chlor eingeleitet, bis die nach der Formel berechnete Gewichtszunahme eingetreten ist.

Nr. 48. Jodide des Wismuts

Wismuttrijodid. 8 g durch Drahtnetz gesiebtes Wismutpulver werden mit 13 g Jodpulver verrieben, und das Gemisch in einer etwa 50 ccm fassenden Retorte ohne Tubus erhitzt. Der Hals der Retorte sei auf 7 cm Länge abgeschnitten und werde in einer an einem Stative hängenden Drahtschlinge oder kurzen Drahtspirale so befestigt, dass die Retorte allseitig frei erhitzt werden kann. Beim Anheizen ist bald eine schwache Reaktion wahrzunehmen. Bei stärkerem Erhitzen sublimiert zuerst etwas Jod, das durch Erhitzen des Halsteils mit einer zweiten Flamme entfernt wird (Abzug!); dann sublimiert das Wismuttrijodid und verdichtet sich zu einem Regen feiner Krystallflitter. Man fängt es in einer Abdampfschale auf, in deren Ausguss der Hals der Retorte mündet. Über beide ist ein Uhrglas gedeckt und der Spalt einigermassen durch ein übergehängtes, entsprechend ausgeschnittenes Stück Asbestpapier verschlossen.

Wismutjodid spaltet beim Aufbewahren leicht Jod ab.

Basisches Wismutjodid, *BiOJ*. Man verreibt 10 g Wismutjodid mit Wasser in einer Reibschale und dekantiert das feinste Pulver mit Wasser in ein Becherglas ab; den Rückstand verreibt man mit einer neuen Portion Wasser, dekantiert wieder und fährt so fort, bis alles Wismutjodid verrieben und in das Becherglas gespült ist. Es genügen 200 bis 400 ccm Wasser. Die Mischung wird 1—2 Stunden gekocht, das hydrolytische Spaltungsprodukt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Dampftrockenschranke getrocknet. Man erhält kleine, hellbräunliche bis rote Krystallblättchen, die etwas heller als roter Phosphor aussehen. Ausbeute etwa 7·5 g.

Die Hydrolyse zu einem basischen Salze verläuft bei dem in Wasser schwer löslichen Jodide langsamer, als bei dem leichter löslichen Chlorid, ein Zeichen, dass bei derartigen Umsetzungen eines festen Stoffes unter einer Flüssigkeit die Reaktion in dieser und nicht mit dem festen Stoffe direkt vor sich geht.

Nr. 49. Wismuttribromid

Ein Gemisch von Wismutpulver und Brom reagiert in der Kälte nur langsam und unvollkommen, beim Erhitzen explosionsartig heftig. Am einfachsten wird das Präparat durch Überleiten von Bromdämpfen über erhitztes Wismut dargestellt.

Man verwendet einen ähnlichen Apparat wie bei der Darstellung des Ferrichlorids Nr. 42. Der Hals einer tubulierten Retorte von etwa 100—150 ccm Inhalt wird nahe an dem Kugelteile schwach nach unten und weiterhin wieder schwach nach oben gebogen (vgl. Fig. 14). In den so hergestellten, vertieften Teil des Halses bringt man 10—15 g Wismut und verbindet das Ende des Halses mit einer Brom enthaltenden Waschflasche, durch die trockenes Kohlendioxyd in die Retorte geleitet werden kann [1]). Auf den Tubus der Retorte wird ein $^1/_2$ m langes, etwa 1 cm weites Stück Glasrohr mit etwas weitem Gummischlauch als Kondensrohr aufgedichtet.

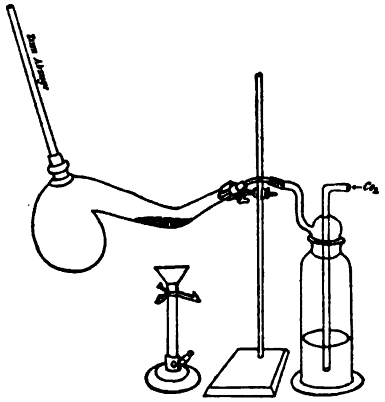


Fig. 14.
Darstellung von Wismuttribromid

Nach Ansetzen des Kohlendioxydstromes erhitzt man das Wismut mittels eines Bunsenbrenners mit Breitbrenneraufsatz gelinde; ausserdem erwärmt man das Brom durch Einstellen der Waschflasche in warmes Wasser, das von Zeit zu Zeit ersetzt werden muss. Der dunkelrote Dampf des Wismutbromids kondensiert sich in der Kugel der Retorte und zum geringen Teile in dem Kondensrohre zu gelben Flöckchen.

Das Präparat wird nach Zerschlagen der Retorte gesammelt und zur Entfernung etwa anhaftenden Broms über Nacht im Vakuumexsiccator belassen; oder es wird aus einer nicht tubulierten, kleinen Retorte mit 8 cm langem Halse, die in einer Doppelschlinge aus Draht hängt (vgl. Nr. 48), destilliert. Ausbeute nahezu theoretisch.

Siedepunkt von Wismutbromid. Man verwendet zur Siedepunktsbestimmung ein unter Druck gefülltes Thermometer, das Temperaturen bis ca. 540° zu messen gestattet [2]). Das Wismutbromid wird in einem etwa 2·5 cm weiten, 20 cm langen jenenser Probierglase zum Sieden erhitzt; das Thermometer wird so eingeklammert, dass sein Quecksilbergefäss tief in den Dampf eintaucht. Wenn beim Anheizen die Dämpfe bis zum Quecksilbergefässe aufsteigen, mässige man zeitweise die Erhitzung, damit das Thermometer allmählich warm werde, und erhitze dann wieder

---

[1]) Statt das Brom mit Kohlendioxyd verdünnt überzuleiten, kann man es auch aus einer zweiten kleinen Retorte über das erhitzte Wismut destillieren. Die Umsetzung geht dann schneller von statten, erfordert aber grössere Aufmerksamkeit.

[2]) Über thermoelektrische Temperaturmessung vgl. Nr. 54.

stark. Der abgelesene Siedepunkt wird entweder nach Nr. 6 korrigiert; oder man bestimmt unter genau den gleichen Verhältnissen den Siedepunkt von Schwefel — 448° — und addiert die dabei gegen diesen wahren Siedepunkt gefundene Differenz als Korrektur zu dem gefundenen Siedepunkte des Wismutbromids. Diese bequeme Art der Korrektion liefert gute Resultate, wenn, wie hier, die zu vergleichenden Temperaturen nicht weit auseinander liegen. Siedepunkt des Wismutbromids 466°[1]).

Nr. 50. Zinntetrachlorid[2])

In dem zur Darstellung von Schwefelchlorid beschriebenen Apparate Fig. 13 S. 67 erhält man 60 g Zinn mit einem unter die Retorte gestellten Bunsenbrenner im Schmelzflusse und leitet einen lebhaften Chlorstrom dicht über die Oberfläche des Metalls. In der Vorlage sammelt sich eine durch gelöstes Chlor gelblich gefärbte Flüssigkeit an. Wenn die Destillation beendet ist, fügt man zu dem Destillate einige Zinnstückchen und lässt die Vorlage bis zum nächsten Tage verschlossen stehen, damit sich das gelöste Chlor mit dem Zinn umsetze.

Das Rohprodukt wird aus einem Fraktionierkolben von etwa 100 ccm Inhalt (Destillierrohr mit Kühlermantel) mit Thermometer über einige Stückchen Stanniol destilliert. Man führt die Destillation unter dem Abzuge aus und verwirft die ersten übergehenden Tropfen. Wenn das Destillat nicht völlig farblos ist, lässt man es nochmals über Nacht mit etwas Stanniol stehen und wiederholt die Destillation. Kp. 113·5—114°. Man bewahre das Präparat in einer Einschmelzflasche auf.

An der Luft zieht Zinntetrachlorid Wasser an und geht bald in feste, weisse Hydrate über. Zinntetrachlorid kann ebenso wie Titantetrachlorid in das entsprechende Sulfid übergeführt werden (vgl. Nr. 58). Über die Bildung kolloidaler Zinnsäure aus Zinntetrachlorid vgl. Nr. 25 Goldpurpur.

Nr. 51. Siliciumtetrachlorid

Zur Darstellung von Siliciumtetrachlorid aus den Elementen verwendet man käufliches, im elektrischen Ofen erschmolzenes Silicium oder das aluminothermisch (Nr. 4 S. 12) hergestellte krystallisierte Präparat.

Chlorgas wird in einem wenigstens zwei Liter fassenden Kolben aus Braunstein und konzentrierter Salzsäure entwickelt, mit Wasser und zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen und in ein auf

---

[1]) Eigene Beobachtung. V. Meyer, Liebigs Ann. **264**, 122 (1891) fand luftthermometrisch 453°.

[2]) Eine in der Ausführung abweichende Methode empfiehlt R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie **10**, 44 (1895).

dem Reihenbrenner (Fig. 2, S. 1) liegendes, 40 cm langes Stück Verbrennungsrohr, das etwa 10 g fein gepulvertes Silicium in lockerer Schicht enthält, geleitet. An das andere, auf Bleistiftdicke ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres ist mit Kautschukschlauch eine Gaswaschflasche angesetzt, so dass Glas an Glas stösst; die Waschflasche wird durch Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Die Abgase werden aus der Waschflasche durch ein langes Glasrohr oben in den Abzug geleitet.

Zunächst wird — und das ist sehr wesentlich — während etwa einer halben Stunde die Luft des Apparats durch einen lebhaften Chlorstrom völlig verdrängt, und erst dann das Verbrennungsrohr erhitzt, bis unter Aufglühen Reaktion einsetzt; während des Fortganges genügt es, die Flämmchen ganz klein brennen zu lassen. Das Silicium setzt sich völlig um und hinterlässt nur einige Flöckchen Siliciumdioxyd, während sich am Ende des Rohres eine Spur Aluminiumchlorid verdichtet.

Das erhaltene Rohprodukt wird aus einem Fraktionierkolben [Destillationsrohr mit Kühlmantel (Fig. 6)] ohne Thermometer langsam destilliert und hierdurch von der Hauptmenge gelösten Chlors befreit. Den Rest Chlor entfernt man dadurch, dass man das Destillat in einer starkwandigen Präparatenflasche, die mit einem Korke — nicht Glasstöpsel — zu verschliessen ist, etwa einen Tag mit Quecksilber in Berührung lässt und bisweilen tüchtig durchschüttelt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Durch nochmalige Destillation mit Thermometer erhält man das Präparat rein. Kp. 58—60°. Ausbeute 35—40 g. Die über 60° übergehenden, bei dieser Art der Darstellung übrigens geringen Anteile, enthalten Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6, Kp. 145—146°, und Siliciumoctochlorid, Si_3Cl_8, Kp. 210—215°.

Siliciumtetrachlorid ist eine farblose, leicht bewegliche und das Licht ziemlich stark brechende Flüssigkeit, die sich beim Mischen mit Wasser unter Erhitzung hydrolytisch spaltet. Das Präparat ist in Einschmelzflaschen aufzubewahren. Anschlusspräparat: Tetraäthylsilicat Nr. 158.

Statt von reinem Silicium auszugehen, kann man nach Gattermann[1]) ein Rohsilicium aus 40 g Magnesiumpulver und 160 g getrocknetem und gesiebtem Sand verwenden und es in einem längeren Verbrennungsrohre im Gattermannschen Bombenofen (Desaga, Heidelberg, Katalog 1900, Nr. 2366) bei 300—310° chlorieren. Über die Einzelheiten vgl. die Originalarbeiten. Nach dieser Methode erhält man ein Rohprodukt, das an Siliciumhexachlorid und Siliciumoctochlorid reicher

[1]) L. Gattermann, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 186 (1889); **27**, 1943 (1894).

ist, als wenn, wie bei der oben beschriebenen Methode, bei höherer Temperatur chloriert wird.

Siliciumchloroform. In entsprechender Versuchsfolge erhält man $SiHCl_3$, wenn man trockenen, luftfreien Chlorwasserstoff über Siliciumpulver bei 450—500° leitet. Über die Darstellung in grösserm Massstabe und über die Eigenschaften (Kp. 33—34°) vgl. O. Ruff und K. Albert, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 38, 2222 (1905).

Nr. 52. Titantetrachlorid aus Rutil

Eine grössere Anzahl von Oxyden, die sich durch Kohle nicht unmittelbar reduzieren lassen, liefern bei gleichzeitiger Einwirkung von Kohlenstoff und Chlor die entsprechenden Chloride. Diese Methode ist von Oersted 1824 angegeben und von Wöhler in vielen Fällen ausgearbeitet worden[1]). Sie ist jahrzehntelang die wichtigste, wenn nicht einzige Methode zur Darstellung mancher Chloride [$AlCl_3$, $SiCl_4$, $TiCl_4$, UCl_4 (Nr. 169) usw.] gewesen. Theoretisch bildet sie ein gutes Beispiel für die Verschiebung eines Gleichgewichts durch Entfernen der Reaktionsprodukte aus der Reaktionsmasse, wodurch die Umsetzung quantitativ wird: die Reduktion des Aluminiumoxyds mit Kohle gelingt nicht, vielmehr kann man die Oxyde des Kohlenstoffs durch Aluminium reduzieren; ein Gleichgewichtsgemisch von Aluminiumoxyd, Aluminium, Kohlenstoff und Kohlenstoffoxyden kann also nur minimale Mengen von Aluminium enthalten. Wird aber dies Aluminium durch Chlor gebunden und als Chlorid entfernt, so schreitet die Nachlieferung von Aluminium durch Reduktion seines Oxyds fort.

Die Darstellung von Titantetrachlorid aus Rutil ist die bequemste Laboratoriumsmethode, reine Titanverbindungen aus dem wohlfeilen Mineral zu gewinnen.

Statt Kohlenstoff und Chlor getrennt zu verwenden, kann man Tetrachlorkohlenstoffdampf über das erhitzte Oxyd leiten[2]); den gleichen Zweck erfüllt bei gleicher Verwendung Schwefelchlorid[3]).

100 g sehr fein gepulverter Rutil (zu beziehen z. B. von der Mineralienhandlung Dr. Kranz in Bonn) werden mit 40 g Kienruss innig gemengt und mit möglichst wenig Stärkekleister zu einer recht dicken, noch plastischen Masse zusammengeknetet, woraus Kugeln von etwa $^1/_2$ cm Durchmesser geformt werden. Man trocknet die Kugeln zunächst im Wasserdampf-Trockenschranke und glüht sie dann unter einer Schicht Russ in einem Tiegel im Kohleofen aus. Die getrockneten, sehr zerbrechlichen Kugeln werden vorsichtig in ein weites Verbrennungsrohr gefüllt, und der vorher sorgfältig getrocknete Apparat nach

---

[1]) Vgl. Briefwechsel zwischen Berzelius und Wöhler, herausgegeben von O. Wallach mit einem Kommentar von J. v. Braun. Bd. I. S. 150, 156, 196.

[2]) E. Demarçay, Compt. rend. 104, 111 (1887).

[3]) C. Matignon und F. Bourion, Compt. rend. 138, 631 (1904); Chem.-Ztg. 29, 780 (1905).

der Skizze (Fig. 15) zusammengebaut. Gummischlauchverbindungen sind dabei möglichst zu vermeiden. Vor Beginn der Chlorierung werden die Kugeln zur Entfernung letzter Spuren Feuchtigkeit im Kohlendioxydstrome nochmals ausgeglüht; dann erst wird die Vorlage (200—300 ccm Inhalt) angeschlossen, mit Eis völlig umgeben, und Chlor aus dem inzwischen schon in Gang gesetzten Entwicklungsapparate in das Reaktionsrohr geleitet. Der Ofen wird zunächst nur mit kleinen Flammen angeheizt und erst allmählich auf dunkle Rotglut gebracht. Wesentlich ist, dass man für einen gleichmässigen, starken Chlorstrom sorgt, dessen Blasen in der Waschflasche eben nicht mehr zu zählen

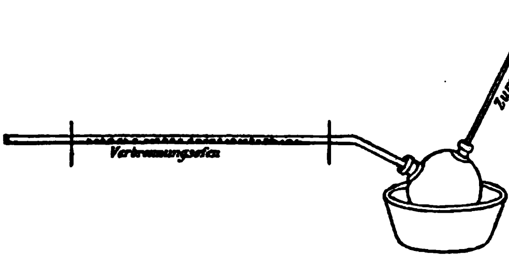


Fig. 15. Darstellung von Titantetrachlorid

sind. In der Vorlage sammelt sich Titantetrachlorid als eine durch Chlor gelb gefärbte und durch Eisenchloridkryställchen getrübte[1]) Flüssigkeit an. Dauer des Versuchs etwa drei Stunden. Die angegebene Menge Rutil liefert Kugeln für zwei Füllungen.

Das Rohprodukt saugt man durch einen getrockneten Goochtiegel mit Asbestpolster ab und schüttelt es in einer dickwandigen, mit Korkstöpsel verschlossenen Flasche mit Quecksilber oder mit Kupferspänen[2]) von Zeit zu Zeit tüchtig durch, wobei man jedesmal kleine Portionen des Metalls nachfüllt, bis nach ca. zwölf Stunden alles Chlor gebunden ist. Zur Entfernung von Spuren Vanadin kann man gegen Schluss etwas Natriumamalgam hinzufügen[3]). Das nochmals durch einen Goochtiegel klar filtrierte Präparat wird durch Destillation (Fraktionierkolben; Destillierrohr mit Kühlermantel) gereinigt. Kp. 136—137°; stark lichtbrechende und an der Luft rauchende Flüssigkeit. Ausbeute 100—130 g Anschlusspräparate: Titandisulfid Nr. 58; Kaliumtitanfluorid Nr. 103.

---

[1]) Bei Verwendung sehr eisenreichen Rutils kann es vorkommen, dass sich das Rohr durch Eisenchloridkrystalle verstopft.

[2]) Fr. Wöhler, Praktische Übungen in der chemischen Analyse, Göttingen 1853, S. 124; Die Mineralanalyse in Beispielen, Göttingen 1861, S. 139.

[3]) Vgl. O. v. d. Pfordten, Liebigs Ann. 237, 202 (1887).

Titandioxyd aus Titantetrachlorid. Etwa 10 ccm Titantetrachlorid werden in kleinen Portionen in 200 ccm Wasser gegossen, wobei hydrolytische Spaltung eintritt, das gebildete Titanoxydhydrat aber kolloidal gelöst bleibt. Durch Aufkochen der mit etwas Schwefelsäure versetzten Lösung erhält man Titansäure in gut filtrierbarer Form. Man trocknet die ausgewaschene Titansäure im Wasserdampftrockenschranke und verglüht sie im Porzellantiegel zu weissem Dioxyd. Um hartnäckig festgehaltene Schwefelsäure zu entfernen, raucht man schliesslich einige Male mit etwas Ammoniumcarbonat ab. Ausbeute: fast die berechnete.

Wasserstoffsuperoxydreaktion[1]). Man löst einige Körnchen Titandioxyd durch Schmelzen mit sauerem schwefelsaueren Kalium und Aufnehmen der Schmelze mit Wasser. Wenige Tropfen dieser Lösung färben eine wässerige Wasserstoffsuperoxydlösung braungelb bis gelb. Die Reaktion ist ausserordentlich empfindlich und zum Nachweise von Wasserstoffsuperoxyd, wie von Titan geeignet. Ein Tropfen der gewöhnlichen, etwa 3%igen Wasserstoffsuperoxydlösung wirkt noch in ½ Liter Wasser, wenn einige Kubikzentimeter der Lösung mit dem Reagens versetzt werden. Ähnlich, wenn auch schwächer wie Titan, reagieren Molybdän und Vanadin.

Nr. 53. Wasserfreies Titantrichlorid

Lösungen von Titantetrachlorid lassen sich durch metallisches Zink oder Zinn oder elektrolytisch zu violetten Lösungen von Titantrichlorid reduzieren; solche Lösungen werden neuerdings als Reduktionsmittel verwandt[2]). Wasserfrei erhält man den Stoff nach einer allgemeiner verwendbaren Methode, wenn man ein Gemisch von Wasserstoff und Titantetrachloriddampf durch ein glühendes Rohr leitet, wobei sich das Trichlorid im Rohre in rotvioletten, nicht flüchtigen Blättchen absetzt.

Man verbindet ein im Verbrennungsofen liegendes, schwer schmelzbares Glasrohr, wie die Fig. 16 zeigt, einerseits mit einer Retorte von



Fig. 16. Darstellung von Titantrichlorid

100 ccm Inhalt, anderseits mit einer doppelt so grossen Vorlage, die in einer Porzellanreibschale liegt und mit Eis gekühlt wird. In die Retorte werden 40—50 g Titantetrachlorid gefüllt.

Durch das Zuleitungsrohr der Retorte wird zunächst der ganze Apparat mit Wasserstoff gefüllt (Probe!). Dann wird der Verbrennungs-

[1]) Schönn, Zeitschr. f. analyt. Chemie 9, 41 (1870).

[2]) E. Knecht, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 36, 166, 1549 (1903).

ofen auf helle Rotglut angeheizt, und nunmehr das Titantetrachlorid mit einem ganz klein gestellten Brenner bis nahe zu seinem Siedepunkte erwärmt, während andauernd ein lebhafter Wasserstoffstrom durch den ganzen Apparat streicht. Man reguliere die Temperatur des Titantetrachlorids so, dass möglichst alles in Umsetzung tritt, und sich kein unzersetztes Tetrachlorid in der Vorlage verdichtet. Sollte dies doch der Fall sein, so giesst man die übergegangene Flüssigkeit in die Retorte zurück und destilliert sie noch einmal durch das Rohr. Schliesslich erhitzt man auch die namentlich auf der Seite der Vorlage aus dem Ofen ragenden Teile des Verbrennungsrohres mit grosser fächelnder Flamme, bis aus dem jetzt geöffneten Rohre keine weisslichen Dämpfe mehr treten, lässt den Apparat völlig erkalten und entfernt das Präparat aus dem eventuell in einige Stücke zerschnittenen Glasrohre mit einem Glasstabe oder mit einem Drahte. Man bewahrt das Präparat vor Feuchtigkeit geschützt am besten im zugeschmolzenen Rohre auf. Ausbeute gering.

c. Sulfide

Nr. 54. Phosphorpentasulfid; thermoelektrische Bestimmung des Siedepunkts

160 g Schwefelblumen werden mit 62 g trockenem, rotem Phosphor gemischt; sollte der Phosphor feucht sein, so wäscht man ihn mit heissem Wasser, saugt ab, spült mehrfach mit Wasser, zuletzt mit Alkohol nach und trocknet im Wasserdampftrockenschranke.

Ein $^{3}/_{4}$ Literrundkolben wird unter dem Abzuge in ein Stativ so eingeklammert, dass unter ihm ein Bunsenbrenner Platz hat; ein Löffel des Schwefelphosphorgemisches wird eingefüllt, die Luft annähernd durch Kohlendioxyd verdrängt und dann der Kolben erhitzt, bis Umsetzung erfolgt. Man entfernt sofort den Brenner und löffelt weiter von dem Gemische nach, so dass jede zugesetzte Portion sofort in Reaktion tritt; eventuell erwärmt man zeitweise mit dem Brenner. Man achte darauf, dass beim Eintragen nicht der Löffelinhalt oder der Vorrat an Phosphorschwefelgemisch Feuer fängt; ferner halte man Sand bereit und eine Schale, um bequem löschen zu können, falls der Kolben springt, und sein Inhalt brennend herausfliesst. Meist geht die Darstellung ganz harmlos vor sich. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Kolben und sammelt das graue, etwas hygroskopische Rohprodukt.

Zur Reinigung destilliert man das Präparat aus einer kleinen, weithalsigen Retorte ohne Tubus, wobei man die zuerst übergehenden

Anteile verwirft; die Hauptmenge fängt man in einem trockenen Kolben auf. Zum Zusammenhalten der Hitze setzt man eine an der Spitze offene Tüte aus Asbestpapier umgekehrt über die Kugel und den Halsansatz der Retorte. Das hellgelbe, amorph erstarrte Destillat wird nach Zerschlagen des Kolbens von den Scherben befreit und in einer gut verschliessbaren Flasche aufbewahrt. Ausbeute etwa 180 g.

Noch reiner als nach dem beschriebenen Verfahren erhält man das Präparat durch Erwärmen von gelbem Phosphor, Schwefel, Schwefelkohlenstoff und etwas Jod auf 120—130° im geschlossenen Rohre; es schmilzt dann bei 275—276° und löst sich in 197 Teilen siedenden Schwefelkohlenstoffs[1]).

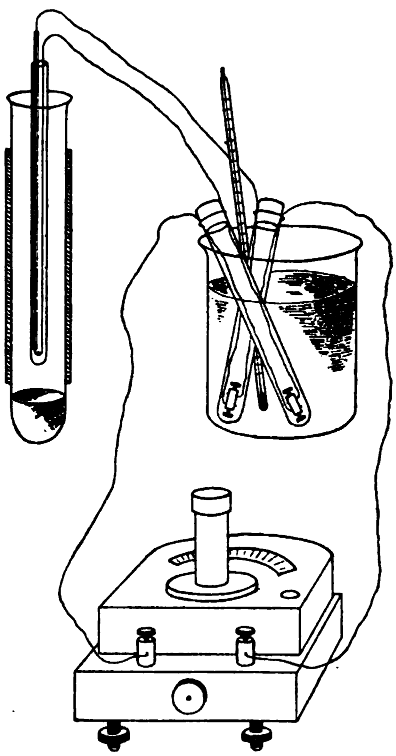


Fig. 17.
Thermoelektrische Siedepunktsbestimmung des Phosphorpentasulfids

Thermoelektrische Bestimmung des Siedepunkts (Fig. 17). Zur Messung von Temperaturen bis 1600° benutzt man das Pyrometer von Le Chatelier. Das Pyrometer[2]) besteht aus zwei Drähten, dem einen aus Platin, dem andern aus einer 10%igen Rhodiumplatinlegierung, die an einem Ende durch Zusammenschmelzen im Sauerstoffgebläse vereinigt sind.

Eine Temperaturdifferenz zwischen der zusammengeschmolzenen Stelle (sogen. Lötstelle) und den freien Enden hat das Entstehen eines Stromes zur Folge, dessen (geringe) Spannung an einem an die freien Enden geschalteten empfindlichen Voltmeter[3]) gemessen werden kann. Um Platin zu sparen, wird das Pyrometer zweckmässig an seinen freien Enden mit Klemmschrauben an isolierte Kupferdrähte befestigt, die die weitere Leitung des Thermostroms zum Messinstrumente übernehmen. Die Verbindungsstellen von Thermoelement

[1]) A. Stock und K. Thiel, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 38, 2719 (1905).

[2]) Zu beziehen von der Platinschmelze Heraeus in Hanau.

[3]) Präzisionsvoltmeter von Siemens & Halske; in etwas einfacherer Ausführung von Keiser & Schmidt, Berlin.

und Leitungsdraht werden in Probiergläser geschoben, die mit Kork verschlossen und in ein als Thermostat dienendes, wassergefülltes, mit Asbestpapier umwickeltes Becherglas gestellt werden. An dem für pyrometrische Zwecke bestimmten Voltmeter befindet sich eine zweite, unmittelbar die Temperaturen angebende, von 10 zu 10 Grad geteilte Skala. Dem abgelesenen Werte hat man, um die wahre Temperatur der Lötstelle zu finden, die Hälfte der Thermostattemperatur zu addieren oder die Verbindungsstellen durch Eintauchen in Eis auf 0° abzukühlen, wodurch eine Korrektur der abgelesenen Werte unnötig wird.

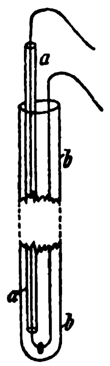


Fig. 18. Thermoelement des Pyrometers

Wegen der Empfindlichkeit des Thermoelements gegen chemische Einflüsse sind die Drähte, der eine gegen den andern, durch eine übergeschobene Porzellancapillare *a* (Fig. 18) isoliert, in ein möglichst enges, unten geschlossenes Porzellanrohr *b* (Pyrometerschutzrohr[1]) zu stecken. Die Pyrometerschutzrohre sind der Raumersparnis halber möglichst eng und je nach Beanspruchung aus glasiertem oder unglasiertem Porzellan zu wählen; die letzteren halten höhere Temperaturen aus, sind aber nicht gasdicht[2]); bis zu beginnender Rotglut kann man auch Schutzrohre aus Jenenser Glas verwenden, die besonders, wenn man zur Isolierung der beiden Drähte lange, dünne Glimmerblättchen benutzt, noch enger als ein gewöhnliches Thermometerrohr sein können. Bei der Aufstellung der Einrichtung für pyrometrische Temperaturmessung ist besonders zu achten auf richtige Schaltung des Thermoelements an die Pole des Voltmeters, auf sorgfältige Isolierung der Pyrometerdrähte und der Leitungen, auf Justierung des Voltmeters und Einstellung auf den Nullpunkt.

Zur Eichung der Pyrometer bedient man sich nach den in der physikalisch-technischen Reichsanstalt[3]) ausgeführten Messungen am

[1]) Von der Kgl. Porzellanmanufaktur, Berlin.

[2]) Von der Kgl. Porzellanmanufaktur, Berlin, hergestellte Pyrometerschutzrohre aus schwach glasierter „Marquardtscher Masse" sind nahezu gasdicht und halten höhere Temperaturen aus, als Porzellan.

[3]) Näheres vgl. L. Holborn und A. Day, Ann. d. Physik (4) 2, 545 (1900); 4, 99 (1901).

Cd	Schmp.	321°	
Pb	„	327°	
Zn	„	419°	
Cu	„	1065°	in Luft
	„	1084°	in Stickstoff
Au	„	1064°	

besten einiger reiner Metalle von genau bekannten Schmelzpunkten und bestimmt deren Erstarrungstemperatur nach dem beim Zinn Nr. 6, S. 14 angegebenen Prinzipe.

Zur Siedepunktsbestimmung füllt man ca. 40 g Phosphorpentasulfid in ein senkrecht stehendes, etwa 4 cm weites, 40 cm langes Jenenser Probierglas, umhüllt die mittleren Teile des Glases oberhalb des Phosphorpentasulfids mit mehrfachen Umwickelungen von Asbestpapier und befestigt das Pyrometerrohr an einem Stative so, dass es ca. 2—3 cm über der geschmolzenen Phosphorpentasulfidmasse endet. Man erhitzt nunmehr mit einem grossen Brenner die Substanz zum Sieden, indessen man in den oberen Teil des Probierglases einen langsamen Kohlendioxydstrom leitet, um dadurch eine bei Berührung der heissen Dämpfe mit Luft eintretende Entzündung zu vermeiden. Das Voltmeter stellt sich langsam auf die Temperatur des Dampfes ein und bleibt daselbst unverändert stehen; notwendig ist, dass das Sieden sehr lebhaft ist. Bestimmungen, die in dieser Weise mit einem nach der mitgeteilten Vorschrift bereiteten Phosphorpentasulfid ausgeführt wurden, ergaben beim Drucke von 710 mm einen Kp. von 507—508° in Übereinstimmung mit Messungen von Bodenstein[1]).

Nr. 55. Schwarzes Mercurisulfid; Umwandlung in Zinnober

Beim Vereinigen der Elemente Quecksilber und Schwefel oder beim Fällen einer Mercurisalzlösung mit Schwefelwasserstoff bildet sich zunächst schwarzes Mercurisulfid. Dieses geht von selbst, aber sehr langsam, in die beständigere rote Form, den Zinnober, über. Die Umwandlung kann sehr beschleunigt werden, wenn man schwarzes Mercurisulfid mit alkalihydroxydhaltiger Alkalisulfidlösung in der Wärme stehen lässt: nach und nach löst sich die schwarze Modifikation — als leichter löslich[2]) — auf, und die schwerer lösliche rote scheidet sich krystallinisch ab.

50 g Quecksilber werden mit 20 g Schwefelblumen und etwas Ammoniumsulfidlösung in einer geräumigen Reibschale innig verrieben. Der schwarze Brei von Mercurisulfid, Schwefel und Quecksilbertröpfchen wird mit 60 g einer 20 %igen Kalilauge gemischt und an einen etwa 50° warmen Platz (z. B. auf den Wasserdampftrockenschrank) gestellt. Das verdunstete Wasser wird täglich mehrfach ersetzt, und die Menge jedesmal mit einem Pistill durchgerührt. Von Tag zu Tag wird die Farbe rotstichiger. Wenn in höchstens einer Woche eine reine Rotfärbung entstanden ist, wäscht man durch Dekantieren mit Wasser aus, wobei die Hauptmenge des Schwefelüberschusses entfernt wird, dekantiert dann den Zinnober selbst mit Wasser in eine Abdampfschale von

[1]) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie 30, 117 (1899).

[2]) J. Knox, Zeitschr. f. Elektroch. 12, 477 (1906).

etwa noch vorhandenen schwarzen Brocken ab, kocht zur Entfernung des noch beigemengten Schwefels mit Natriumsulfitlösung und wäscht durch Dekantieren mit kochendem Wasser nach. Man trocknet das abgesaugte Präparat im Wasserdampftrockenschranke. Ausbeute 80 bis 90 % der berechneten.

Nr. 56. Sulfide des Zinns

Stannosulfid. 12 g Zinn werden in 50 g konzentrierter Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst; die filtrierte und auf $^1/_2$ Liter verdünnte Lösung wird bei Wasserbadtemperatur mit Schwefelwasserstoff gefällt, bis der Niederschlag sich klar absetzt. Das Stannosulfid wird auf einem grossen Faltenfilter gesammelt, mit warmem Wasser gut ausgewaschen und über Nacht auf Ton getrocknet, bis ein bröcklig zerfallener Kuchen entstanden ist, der schliesslich im Wasserdampftrockenschranke unter häufigem Zerdrücken und Zerreiben der Stücke völlig von Feuchtigkeit befreit wird.

Stannisulfid. Das Stannosulfid wird mit dem halben Gewichte Schwefel und 6 g Ammoniumchlorid verrieben, und das Gemisch in einem Erlenmeyerkolben, der davon zu $^3/_4$ gefüllt werde, während zweier Stunden bis zum Halse in einem Sandbade oder auf einem Baboschen Trichter unter Bedeckung mit einem Konus aus Asbestpapier erhitzt. Wenn die Ammoniumchloriddämpfe den Schwefelüberschuss völlig verflüchtigt haben, lässt man erkalten. Beim Zerschlagen des Kolbens findet man das Stannisulfid in dunkelgoldglänzenden Krystallblättchen („Musivgold"). Etwaige Verunreinigungen können durch Schlämmen mit Wasser entfernt werden, wobei sie zuerst übergehen oder ganz zurückbleiben.

Über eine andere Darstellung aus Stannichlorid vgl. bei Titandisulfid Nr. 58.

Nr. 57. Grünes Mangansulfid[1])

Zu einer siedenden, in einem 2 Liter-Becherglase befindlichen Lösung von 40 g krystallisiertem Mangansulfat in 1200 ccm Wasser fügt man, während ein lebhafter Strom von Wasserdampf die Lösung passiert, auf einmal ca. 300 ccm gelbes Ammoniumsulfid; das im ersten Moment rötlich erscheinende Mangansulfid wird sofort gelblich und bald dunkelolivgrün. Man wäscht den Niederschlag, der sich vorzüglich absetzt, durch Dekantieren mit siedendem Wasser, dem etwas Schwefel-

[1]) Für die Darstellung grünen Mangansulfids finden sich in der Literatur zahlreiche Vorschriften, die sich zum Teil widersprechen.

wasserstoffwasser zugefügt ist, aus und sorgt durch Einleiten von Wasserdampf jedesmal für gute Durchmischung; es gelingt so, innerhalb einiger Stunden die Ammoniumsalze völlig zu entfernen. Geringe Mengen des Sulfids werden dabei zu braunen Manganoxyden oxydiert, die oben auf der Waschflüssigkeit schwimmen und beim Dekantieren abgegossen werden.

Um das Präparat zu trocknen, empfiehlt es sich, den möglichst wasserarmen Mangansulfidschlamm in ein 300 ccm fassendes Kölbchen einzufüllen und dieses in einem Nickelluftbade auf 100—150° zu erwärmen, während Schwefelwasserstoffgas in das offene Kölbchen eingeleitet wird. Man lasse das getrocknete Präparat im Schwefelwasserstoffstrome abkühlen, da die heissen Stücke von Mangansulfid an der Luft leicht Feuer fangen und zu Manganoxyden verbrennen. Bisweilen beobachtete man diese leichte Oxydierbarkeit auch an erkaltetem grünen Mangansulfid. Ausbeute nahezu quantitativ.

Nr. 58. Titandisulfid

1. Titandisulfid aus Titantetrachlorid. Die Darstellung von Titandisulfid ist ein Beispiel für die Umsetzung eines Chlorids mit Schwefelwasserstoff unter Ausschluss von Wasser (vgl. S. 57).

Zur Darstellung des Präparats benutzt man den in Nr. 53 beschriebenen Apparat (Fig. 16, S. 77). Anstatt des Wasserstoffstroms wird Schwefelwasserstoff eingeleitet, der eine kleine, mit Glycerin gefüllte, als Blasenzähler dienende Waschflasche und zwei Chlorcalciumröhrchen passiert hat. In der Retorte befinden sich 50 g Titanchlorid.

Zunächst wird ein schneller Schwefelwasserstoffstrom durch den Apparat geleitet, und das Verbrennungsrohr auf dunkle Rotglut gebracht; dann wird das Titantetrachlorid in der Retorte bis fast zum Sieden erhitzt und durch eine ganz kleine Flamme auf dieser Temperatur erhalten. Der mit Titantetrachloriddampf beladene Schwefelwasserstoff setzt sich in dem glühenden Rohre zu TiS_2 und HCl um; unverbraucht in die Vorlage übergegangenes Titanchlorid wird in die Retorte zurückgegossen, wiederum überdestilliert, und dies eventuell noch einmal wiederholt. Das Einleitungsrohr für Schwefelwasserstoff werde nicht zu eng gewählt, damit es sich nicht durch bereits innerhalb der Retorte entstehendes Titandisulfid verstopfe. Ist alles Titantetrachlorid verbraucht, so leitet man, um Reste von Tetrachlorid aus dem Rohre zu entfernen, nach Fortnahme der Retorte einen Strom Wasserstoff oder Kohlendioxyd durch das Verbrennungsrohr. Man lässt erkalten und sammelt das dunkel messinggelbe, in musivgold ähnlichen

Blättchen krystallisierende Titandisulfid wie beim Titantrichlorid (Nr. 53) beschrieben. Ausbeute etwa 10 g.

Man analysiere eine Probe durch Rösten im Porzellantiegel und Wägen als Dioxyd, eine zweite Probe durch Aufschliessen mit Salpetersalzsäure (oder wie unten angegeben) und Fällen der stark verdünnten Lösung mit Bariumchlorid.

2. Titandisulfid aus Titandioxyd. Titandisulfid ist zuerst von H. Rose[1]) beim Überleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Titandioxyd erhalten worden. Die Theorie dieser für die Folgezeit wichtigen Sulfidbereitungsmethode ist gleich der der Herstellung von Chlorid aus Oxyd und Tetrachlorkohlenstoff (vgl. Einleitung von Nr. 52, S. 75).

Man leitet einen mässig starken Schwefelwasserstoffstrom durch eine Waschflasche mit Glycerin, ein mit Chlorcalcium gefülltes U-Rohr und eine Waschflasche mit Schwefelkohlenstoff in ein Stück Verbrennungsrohr, das 4—5 g feingepulvertes Titandioxyd (Nr. 52) enthält und auf dem Reihenbrenner mit Asbestdach zum starken Glühen erhitzt wird. Die Verdunstung von Schwefelkohlenstoff wird erleichtert durch Einstellen der Waschflasche in ein Becherglas mit lauwarmem Wasser. Man beginne mit dem Erhitzen erst, wenn die Luft aus dem Apparate vertrieben ist. Von Zeit zu Zeit dreht man das Verbrennungsrohr um seine Längsachse, damit neue Teile Titandioxyd an die Oberfläche kommen. Nach etwa drei Stunden ist die Umsetzung beendet; man lasse im Schwefelwasserstoffstrome erkalten.

Braunes Pulver, das beim Drücken dunkelgelben Metallglanz annimmt. Die Analyse (Titanbestimmung durch Abrösten; Schwefelbestimmung im Sauerstoff- und hernach im Ammoniakstrome) zeigt einen etwas zu hohen Titan- und zu geringen Schwefelgehalt, da dem so bereiteten Titandisulfid stets etwas Titandioxyd beigemengt ist.

d. Nitride

Nr. 59. Cyanwasserstoff, Mercuricyanid, Cyan und Rubeanwasserstoff

Kohlenstoff vereinigt sich mit Stickstoff unter Verbrauch von Wärme zu dem Nitrid Cyan: $$2C + 2N + 7100 \text{ cal.} = C_2N_2.$$

Aus der endothermen Natur des Stoffes erklärt sich (vgl. Einleitung zu Kapitel III) die Entstehung von Verbindungen des Cyans als Nebenprodukt in den Hochöfen und sein spektroskopisch nachgewiesenes Vorkommen auf der Sonne. Die Zerfallgeschwindigkeit einmal gebildeten Cyans bei niederen Temperaturen ist indessen so gering, dass es auf einem Umwege aus seinen Verbindungen in reinem Zustande erhalten und unzersetzt aufbewahrt werden kann, vgl. Nr. 64 Acetylen und Nr. 67 Wasserstoffsuperoxyd.

[1]) H. Rose, Gilberts Ann. der Physik 73, 132 (1823); Pogg. Ann. 15, 145 (1829).

Das freie Cyangas besitzt die Formel C_2N_2 und ist von dem einwertigen Radikale CN wohl zu unterscheiden. Das Radikal Cyan gehört zu den allerbeständigsten Atomgruppierungen[1]) und fungiert in sehr zahlreichen Verbindungen, wie ein Halogen.

Zur Darstellung von Cyangas bereitet man durch Zersetzung von Kalium- oder Natriumferrocyanid mit Schwefelsäure nach Wöhler[2]) zunächst Cyanwasserstoff, verarbeitet ihn und die Rückstände auf Mercuricyanid und zersetzt letzteres durch Erwärmen.

Cyanwasserstoff aus Kaliumferrocyanid. Mercuricyanid.

$$2\,K_4[Fe(CN)_6] + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + K_2Fe[Fe(CN)_6] + 6\,HCN,$$
$$6\,HCN + 3\,HgO = 3\,Hg(CN)_2 + 3\,H_2O.$$

Ein auf einem Baboschen Siedetrichter stehender 400—500 ccm-Kolben ist mit Korkverschluss und Winkelrohr mit einem Kühler verbunden, an dem ebenfalls mit Kork ein Vorstoss angedichtet ist, der in 100 ccm in einem Kolben vorgelegten Wassers eben eintaucht. Man beschickt den Destillationskolben mit 100 g grob zerstossenem Kaliumferrocyanid und einem erkalteten Gemische von 70 g konzentrierter Schwefelsäure und 130 g Wasser und destilliert, bis der Kolbenrückstand nur noch aus einem dünnen, weissen Schlamm [„Blausäurerückstand“, $K_2Fe\,[Fe(CN)_6]$ (?)] besteht. Von dem Destillate werden etwa 15 ccm beiseite gestellt. Der Rest wird mit Wasser auf 300—400 ccm verdünnt und mit so viel Quecksilberoxyd (ca. 75 g) unter Umschütteln versetzt, bis die Lösung nicht mehr nach Blausäure riecht (Vorsicht!) und eben neutral oder schwach basisch reagiert. Dann gibt man die 15 ccm Cyanwasserstoffsäure zu und dampft die Lösung unter einem sehr gut ziehenden Abzuge im Schwefelwasserstoffraume zur Krystallisation ein. Nötigenfalls reinigt man das Präparat durch Umkrystallisieren. Die berechnete Ausbeute wird mit 85—90 g fast erreicht.

Bei diesen und den nachfolgenden Arbeiten ist auf die ausserordentliche Giftigkeit der Blausäure Rücksicht zu nehmen und nur unter sehr gut wirkenden Abzügen in den Nebenräumen oder im Freien zu arbeiten!

Aufarbeitung der Blausäurerückstände. Die Blausäurerückstände können mit Wasser durch Dekantieren gewaschen und durch Erwärmen mit etwa 100 g verdünnter (2-norm.) Salpetersäure auf dem

---

[1]) Gay-Lussac, Annales de Chimie 77, 128 (1811); 95, 136 (1815).

[2]) Fr. Wöhler, Liebigs Ann. 73, 219 (1850). Über die Entdeckung der Blausäure vgl. Caroli Guill. Scheele, Opuscula chemica et physica. Latine vertit G. H. Schaefer-Lipsiae 1788—1789, II. 156, § 6. Eine andere Darstellung aus Mercuricyanid § 9. Eigenschaften § 11 ff.

Wasserbade zu einer dem Berlinerblau ähnlichen Masse oxydiert werden, die kaliumhaltig ist und als Williamsonsches Violett bezeichnet wird. Sie werde durch mehrfaches Dekantieren mit heissem Wasser gewaschen, auf gehärtetem Filtrierpapier abgesaugt und im Wasserdampftrockenschranke getrocknet. Ausbeute 40 g.

Mercuricyanid[1]) kann aus Berlinerblau oder Williamsonschem Violett bequem durch Kochen mit dem $2^1/_4$-fachen Gewichte gelben Quecksilberoxyds und dem 40-fachen Gewichte Wasser gewonnen werden. Nachdem die blaue Farbe der Masse verschwunden ist, filtriert man ab, kocht das trübe Filtrat mit noch etwas Berlinerblau, bis die Lösung neutral reagiert, und Berlinerblau nicht mehr entfärbt wird, fügt etwas Knochenkohle zu, kocht nochmals auf, filtriert und dampft schliesslich die Lösung zur Trockne. Der Rückstand wird aus Wasser umkrystallisiert.

Mercuricyanid ist in wässeriger Lösung nur sehr wenig elektrolytisch dissoziiert und gibt deswegen weder mit Silbernitrat, noch mit Natriumhydroxyd eine Fällung. Aus dem gleichen Grunde löst sich Quecksilberoxyd in Cyankaliumlösung zu Mercuricyanid und Kaliumhydroxyd auf; man stelle diesen auffallenden Versuch an.

Cyan aus Mercuricyanid. Etwa 1 g Mercuricyanid wird in einem trockenen Probierglase bis zum Glühen erhitzt: es entweicht Cyangas, das mit gelbroter, blaurosa umsäumter Flamme brennt.

Rubeanwasserstoff (Dithio oxamid).

Cyan addiert leicht 1 oder 2 Moleküle Schwefelwasserstoff:

$$\begin{matrix} C:N \\ \dot{C}:N \end{matrix} + H_2S = \begin{matrix} CSNH_2 \\ \dot{C}:N \end{matrix} \text{ (Flaveanwasserstoff)}$$

$$\begin{matrix} C:N \\ \dot{C}:N \end{matrix} + 2H_2S = \begin{matrix} CSNH_2 \\ \dot{C}SNH_2 \end{matrix} \text{ (Rubeanwasserstoff)}$$

Rubeanwasserstoff bildet sich manchmal in der qualitativen Analyse an der Stelle, an der Cadmiumsulfid fallen kann.

1. 100 g Alkohol[2]) werden mit Schwefelwasserstoff im verschlossenen Kolben gesättigt. Dann wird Cyan eingeleitet, das in zwei Portionen aus je 10 g Mercuricyanid durch Erhitzen in einem Probierglase mit Gasableitungsrohr dargestellt wird. Dann wird nochmals mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Nach einigem Stehen scheiden sich reichlich rote Krystalle ab; die Mutterlauge wird mit etwas Tierkohle gekocht, und

[1]) C. W. Scheele, loc. cit. II, 159, § 8; 160, § 9.

[2]) F. Wöhler, Pogg. Ann. 3, 178 (1825); C. Völckel, Liebigs Ann. 38, 315 (1841).

das Filtrat zur weiteren Krystallisation eingedampft. Der erhaltene Rubeanwasserstoff wird aus Alkohol oder aus einem Gemische von Aceton und Chloroform umkrystallisiert. Ausbeute 3·5—4 g.

2. Eine wässerige Auflösung von 25 g Kupfervitriol[1]) wird mit so viel konzentrierter Ammoniakflüssigkeit versetzt, dass der zuerst entstandene Niederschlag gerade wieder verschwindet; dann durch Zusatz der eben ausreichenden Menge von Cyankaliumlösung (ca. 26 g KCN) entfärbt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Hierbei wird die Flüssigkeit zuerst gelb, dann rot und scheidet schliesslich rote Krystallflitter ab, die nach mehrstündigem Stehen im Eisschranke abfiltriert und aus wenig Alkohol umkrystallisiert werden. Die Ausbeute ist gering (ca. 0·5 g), weil in der wässerigen Lösung die Hauptmenge des Cyans zu Cyanwasserstoff reduziert wird. Dies ist auch der Grund für die Verwendung von Alkohol bei der Darstellungsmethode 1.

Nr. 60. Borstickstoff, BN[2])

Ein inniges Gemisch von 5 g entwässertem, sehr fein gepulvertem Borax und 10 g Ammoniumchlorid wird in einem mit Deckel verschlossenen Platintiegel unter einer Cl. Wincklerschen Tonesse mit dem Gebläse möglichst hoch erhitzt. Nach dem Erkalten wird der poröse Tiegelinhalt zerrieben und mehrfach mit viel warmem, schwach salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen. Der Rückstand wird mit reinem Wasser ausgekocht, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute etwa 0·3 g.

Die doppelte Ausbeute kann man erhalten, wenn ein langer Platintiegel („Fingertiegel") von etwa 10½ cm Länge, 3 cm oberer und 1 cm unterer Weite zur Verfügung steht. Der Tiegel wird mit einer Schicht von 1 g Ammoniumchlorid und dann mit der Mischung gefüllt und fast horizontal an zwei Eisendrahtringen aufgehängt; zum Kühlhalten des Bodens wird über den unteren Teil des Tiegels ein Stück durchlochter Asbestpappe geschoben. Der mittlere Teil wird durch einen kräftigen Brenner zu möglichst heller Rotglut erhitzt, und zuletzt erst der Boden mit einem Bunsenbrenner erwärmt, so dass das dort befindliche Ammoniumchlorid über die glühende Masse sublimiert. Der Versuch ist beendet, wenn alles Ammoniumchlorid verdampft ist.

Borstickstoff ist in Wasser und Säuren unlöslich; beim Kochen mit Natronlauge setzt er sich langsam unter Ammoniakentwicklung um; schneller wird er durch Schmelzen mit Natriumcarbonat auf einem Platinbleche aufgeschlossen.

---

[1]) J. Formáneck, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **22**, 2655 (1889).

[2]) Vgl. Fr. Wöhler, Liebigs Ann. **74**, 70 (1850).

Nr. 61. Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 [1]; Ammoniak aus Luft

Ein kleiner Eisenblechtiegel von 3·5 cm Höhe und 5 cm oberer Weite wird mit 8—9 g Magnesiumpulver zu zwei Dritteln gefüllt, und der Deckel mit etwas feuchtem Asbestbrei aufgekittet; der Deckel besitze ein kleines Loch, das ebenfalls mit Asbestmasse verschmiert wird. Nach dem Trocknen durchbohrt man diese Asbestmasse mit einer feinen Nadel. Der Tiegel nebst Inhalt wird im Wasserdampftrockenschranke getrocknet.

Zum Versuche wird der Tiegel in ein Loch einer grösseren Asbestplatte so eingesetzt, dass er zum weitaus grössten Teile unten heraushängt, und mit einer seitlich gegen ihn gerichteten Gebläseflamme erhitzt. Durch diese Anordnung werden die Flammengase von dem Deckel des Tiegels fern gehalten. Man dreht von Zeit zu Zeit die Platte mit dem Tiegel, so dass alle Seiten des Tiegels gleichmässig erhitzt werden. Dauer 30 Minuten.

Nach dem Erkalten entfernt man den Deckel und die obere Schicht von weissem Magnesiumoxyd. Unter ihr liegt hellgelbgrünes, fast reines Magnesiumnitrid, das in einer Ausbeute von etwa 80 % gewonnen werden kann. Wenn die Erhitzung nicht lange genug fortgesetzt war, finden sich in der Nitridmasse dunklere Stellen unverbrauchten Magnesiums.

Magnesiumnitrid setzt sich mit Wasser leicht unter Ammoniakbildung um. Zur Gewinnung von Ammoniak bringt man das gesamte Reaktionsprodukt eines Versuchs ohne Trennung von Oxyd und Nitrid in einen kleinen Rundkolben, mit Tropftrichter und rechtwinklig gebogenem Rohre, an das sich ein Kühler nebst Vorstoss anschliesst. Als Vorlage dient ein Kölbchen mit 100 ccm Wasser, in das der Vorstoss gerade eintaucht. Man kühlt den Entwicklungskolben zunächst durch Einstellen in Wasser und lässt zuerst langsam, später schneller 70 ccm Wasser auf das Nitrid tropfen. Dann erhitzt man den Kolbeninhalt mit freier Flamme so lange, als noch Ammoniak übergeht. Ausbeute 3—4 g Ammoniak, wie durch Titration des Destillats festzustellen ist.

Calciumnitrid. Ein kleiner Drehspan von metallischem Calcium (Elektrochemische Werke Bitterfeld) wird auf einem umgekehrten Porzellantiegeldeckel mit einem Streichholze angebrannt. Er verbrennt mit hellem, gelbrötlichem Lichte zu Oxyd und Nitrid. Die weisse Masse werde mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet und mit Nesslerschem Reagens auf Ammoniak geprüft.

---

[1]) W. Eidmann und L. Moeser, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 34, 393 (1901).

Der Vorgang bei den Versuchen mit Magnesium und Calcium ist der gleiche. Durch einen Teil des Metalls wird die Luft von Sauerstoff befreit, während sich der Rest mit dem Stickstoff verbindet; durch Hydrolyse entsteht Metallhydroxyd und Ammoniak. Auf die Möglichkeit einer Ammoniakgewinnung aus Luft über die Nitride hat zuerst Wöhler[1]) bei Gelegenheit seiner Darstellung des Borstickstoffs hingewiesen.

Nr. 62. Chromnitrid, CrN[2])

In einem schwer schmelzbaren Glasrohre von etwa 25—30 cm Länge werden 5—10 g violettes, wasserfreies Chromchlorid (Nr. 44) im Ammoniakstrome mit dem Reihenbrenner zunächst gelinde und dann stark geglüht. Der Ammoniakstrom wird aus etwa 300 ccm konzentrierter Ammoniakflüssigkeit durch Erhitzen gewonnen und durch einen Kalkturm und ein mit Kalk beschicktes U-Rohr getrocknet. Das schwer schmelzbare Reaktionsrohr trägt kein Ableitungsrohr, da sich ein solches durch sublimierenden Salmiak verstopfen würde (Abzug!). Man glüht, bis keine Ammoniumchloriddämpfe mehr entweichen, lässt erkalten, pulvert das Reaktionsprodukt und glüht es nochmals im Ammoniakstrome aus. Ausbeute nahezu die berechnete.

Das Präparat ist sehr beständig gegen warme Natronlauge; auch heisse konzentrierte Schwefelsäure löst es nur langsam. Zur Prüfung auf Reinheit kocht man eine Probe mit chlorfreier Natronlauge und prüft die Lösung auf Chlor. Wünscht man, Spuren von Chromchlorid aus dem Präparate zu entfernen, so extrahiert man es in der Kälte mit etwas verdünnter Salzsäure unter Zugabe von etwas Stanniol, wäscht mit Wasser, saugt ab und trocknet bei 100—120°.

Chromnitrid verglimmt auf einem Porzellantiegeldeckel beim Erhitzen mit dem Gebläse zu matt graugrünem Chromoxyd.

e. Phosphide

Nr. 63. Magnesiumphosphid, Mg_3P_2[3])

Ein 35 cm langes Stück Verbrennungsrohr werde an einem Ende auf 0·6—0·9 cm verjüngt und durch Gummischlauch mit zwei Trockenflaschen und einem Kippschen Wasserstoffentwickler verbunden. In das Rohr werden zwei Porzellanschiffchen gebracht, von denen das eine, der Wasserstoffzuleitung zunächst liegende, mit etwa 5 g rotem Phosphor,

[1]) Fr. Wöhler, Liebigs Ann. 74, 70 (1850).

[2]) C. E. Ufer, Liebigs Ann. 112, 281 (1859). E. Baur u. G. L. Voerman, Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 473 (1905).

[3]) H. Gautier, Compt. rend. 128, 1167 (1899).

das andere mit 4 g Magnesiumpulver beschickt ist. Der Phosphor muss völlig trocken sein (vgl. S. 78). Der Apparat ist im Abzuge aufzubauen.

Nach Füllung mit Wasserstoff (Probe!) wird das Rohr seiner ganzen Länge nach zur Entfernung von Feuchtigkeit leicht angewärmt; sodann werden, immer im Wasserstoffstrome, beide Schiffchen mit zwei Bunsenbrennern gleichmässig erhitzt, so dass der Phosphor über das Magnesium dampft, wobei heftige Reaktion eintritt. Wenn aller Phosphor verdampft ist, lässt man im Wasserstoffstrome erkalten.

Magnesiumphosphid entwickelt beim Einwerfen in Wasser sehr übelriechenden, brennbaren, aber nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff.

f. Carbide

Nr. 64. Acetylen aus Calciumcarbid; Benzol aus Acetylen

Acetylen aus Calciumcarbid. In einen $^1/_2$ Liter-Kolben, der mit Tropftrichter und Gasableitungsrohr versehen ist, lässt man zu einigen Stückchen käuflichen Calciumcarbids langsam Wasser tropfen. Das entweichende Acetylen wird zur Entfernung beigemengten Schwefelwasserstoffs mit Natriumplumbitlösung, zur Entfernung von Phosphorwasserstoff mit sauerer Kupfersulfatlösung gewaschen. Acetylen brennt mit stark russender und leuchtender Flamme. Vor dem Entzünden des Gases prüfe man, ob die Luft aus dem Apparate verdrängt ist!

Acetylen bildet sich auch aus den Elementen bei der Temperatur des elektrischen Lichtbogens unter Verbrauch von Wärme. Bei heller Rotglut zersetzt es sich wiederum, und bei niedriger Temperatur ist es zwar instabil, zerfällt aber mit äusserst geringer Reaktionsgeschwindigkeit. (Siehe die gleichen Verhältnisse bei Cyan, Nr. 59, und Wasserstoffsuperoxyd, Nr. 67.)

Bei dunkeler Rotglut polymerisiert sich Acetylen grösstenteils zu Benzol[1]: $3\,C_2H_2 = C_6H_6$. Auf diese Reaktion lässt sich das Auftreten von Benzol im Steinkohlenteer zurückführen, womit im Einklange steht, dass bei höherer Temperatur der Leuchtgasretorten die Benzolausbeute im Teere sinkt.

Benzol aus Acetylen. Man leitet während zweier Stunden einen starken Strom gewaschenen Acetylens durch ein im Verbrennungsofen auf schwache Rotglut erhitztes Glasrohr und verdichtet die gebildeten Stoffe in einem angesetzten Kühler. Man erhält einige Kubikzentimeter eines dunkeln Öles, das nach Steinkohlenteer riecht. Durch Destillation des Rohproduktes aus einem Fraktionierkölbchen gewinnt man bei 70—90° siedendes, farbloses Rohbenzol. Über den weiteren Nachweis des Benzols durch Überführung in Nitrobenzol, Anilin und Mauveïn vgl. L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 7. Aufl., 192 (1905).

[1]) M. Berthelot, Liebigs Ann. **141**, 173 (1867).

Kapitel IV

Verbindungen, deren negativer Bestandteil komplex ist

Der moderne Begriff der komplexen Verbindungen ist entstanden, als sich das Bedürfnis geltend machte, in der Reihe der durch Vereinigung zweier einfacher Salze entstandenen Verbindungen Unterscheidungen zu treffen. Danach werden diejenigen zusammengesetzten Salze, die in wässeriger Lösung vollständig in die Einzelsalze, bzw. in deren Ionen dissoziieren, als Doppelsalze bezeichnet, diejenigen, welche in andersartiger Weise in einfache Metallkationen und zusammengesetzte metallhaltige Anionen zerfallen, als komplexe Salze:

$$KMgCl_3 = KCl + MgCl_2 = K^{\cdot} + Mg^{\cdot\cdot} + 3\,Cl' \text{ (Doppelsalz)},$$
$$K_2[HgJ_4] = 2\,K^{\cdot} + [HgJ_4]'' \text{ (komplexes Salz)}.$$

Die zusammengesetzten, bei der Dissoziation nicht zerlegten Bestandteile der komplexen Verbindungen bezeichnet man als komplexe Radikale, bzw. komplexe Ionen[1]) und betrachtet sie als negative Teile neuer Säuren, die sich zum Teil auch in freiem Zustande darstellen lassen, z. B. Ferrocyanwasserstoff (Nr. 108). Die Einzelbestandteile der komplexen Ionen können als solche, da sie nicht in freiem Zustande auftreten, nicht reagieren; in der gehemmten Reaktionsfähigkeit komplex gebundener Metalle hat man das hervortretendste Kennzeichen dieser Art von Verbindungen zu erblicken.

Der Begriff der komplexen Verbindungen ist indessen über das Gebiet dieser zusammengesetzten Salze hinaus bedeutend zu erweitern. Zunächst ist der Unterschied zwischen Doppelsalzen und komplexen Salzen nur quantitativ. Übergangsformen, bei denen die Dissoziation die Einzelsalze und deren Ionen sowohl, wie die komplexen Ionen liefert, sind bekannt; auch ist die Art der Spaltung ganz vom Lösungsmittel und stark von der Konzentration abhängig. Von den Verbindungen mit komplexem metallhaltigen Anion sind ferner die Stoffe nicht zu trennen, die durch Addition von Ammoniak, Wasser, NO_2 u. dgl. an das Metall einfacher Salze gebildet werden, deren metallhaltige Kationen sich also ebenfalls „komplex" zusammengesetzt und in ihrer Reaktionsfähigkeit eingeschränkt zeigen. Schliesslich können sich auch binäre Stoffe, z. B. Oxyde, die keinen salzartigen Charakter haben, vereinigen, und so gelangen wir zu den gewöhnlichen sauerstoffhaltigen Säuren und ihren Salzen, die aus Wasser und Säureanhydrid oder aus Metalloxyd und Nichtmetalloxyd zusammengesetzt sind. Auch hier entstehen ganz im Sinne der Auslegung der komplexen Salze neue Ionen, deren Einzelbestandteile reaktionsunfähig sind:

$$H_2O + SO_3 = H_2[SO_4],$$
$$H_2[SO_4] = 2\,H^{\cdot} + [SO_4]''.$$

[1]) Komplexe Radikale und Ionen werden zweckmässig innerhalb der Formel der Verbindung in eckige Klammern geschlossen.

So zeigt das Sulfatradikal ebensowenig die Reaktionen des Schwefels, wie das der Ferrocyanwasserstoffsäure die des Eisens.

Da offenbar jede Verbindung mit mehr als zwei Elementen unter Umständen sich so verhalten kann, dass auf eine Gruppierung zweier ihrer Bestandteile zu einem Komplex zu schliessen ist, so ist es rationeller, **sämtliche durch Aufnahme eines oder mehrere Elemente aus einfachen Verbindungen gebildete Stoffe als komplexe Verbindungen zusammenzufassen**; es sei denn, es reagiere das komplexe Radikal, wie die Hydroxylgruppe in einer so übergrossen Mehrzahl der Fälle einheitlich, dass man es als Substituent eines Atomes behandeln kann.

Als wesentlichster Fortschritt gegenüber den einfachsten Verbindungen tritt uns in den komplexen Verbindungen die **Mannigfaltigkeit ihrer Dissoziationen und Reaktionen** entgegen, die natürlich mit wachsender Zahl der Verbindungsbestandteile schnell steigt. Bei den einfachen Verbindungen ist elektrolytische und nichtelektrolytische Dissoziation nur in einem einzigen Sinne, und zwar entweder stufenweise oder vollständig, möglich. Bei den komplexen Verbindungen braucht elektrolytischer und nichtelektrolytischer Zerfall nicht einmal der Spaltungsrichtung nach gleich zu sein:

$CaCO_3 = Ca^{\cdot\cdot} + CO_3''$ [elektrolytische Dissoziation[1])],

$CaCO_3 = CaO + CO_2$ [nichtelektrolytische Dissoziation[1])].

Die nichtelektrolytische Dissoziation kann sehr verschiedenartig sein:

$KClO_3$	$= KCl + 3O$	(Nr. 74 und Nr. 75),
$NaNO_3$	$= NaNO_2 + O$	(Nr. 79),
$Na_2S_2O_3$	$= Na_2SO_3 + S$	(Nr. 90),
$KPbJ_3$	$= KJ + PbJ_2$	(Nr. 105),
NH_4Cl	$= NH_3 + HCl$	(Nr. 120),
$Ni(NH_3)_6Br_2$	$= NiBr_2 + 6NH_3$	(Nr. 128).

Einteilung der komplexen Verbindungen: Alle Spaltungen komplexer Verbindungen werden an Häufigkeit von der durch den elektrischen Gegensatz der Spaltungsstücke bedingten Dissoziation übertroffen; wir können hiernach die komplexen Verbindungen einteilen in solche mit einem komplexen Radikal negativ elektrischen Charakters (Kapitel IV), solche mit einem Radikal positiv elektrischen Charakters (Kapitel V) und solche, die durch eine äusserst geringfügige Fähigkeit zu dissoziieren oder durch völligen Mangel elektrolytischer Dissoziation ausgezeichnet sind (Kapitel VI).

Innerhalb der Verbindungen mit komplexem Anion werden als Untergruppe diejenigen vorangestellt, welche wir als Verbindungen mit **homogenem Komplex** bezeichnen werden; homogen komplexe Anionen entstehen, wie der Name besagt, indem sich an den negativen Bestandteil einer binären Verbindung ein oder mehrere Atome des gleichen Elementes anlagern:

$$K_2S + 3S = K_2S_4.$$

---

[1]) Je nachdem man die eine oder die andere Spaltungsmöglichkeit in den Vordergrund des Interesses rückte, hat man die Schreibweise der Formel und die Nomenklatur gebildet: $CO_2 . CaO$ „kohlensaurer Kalk"; $CaCO_3$ „Calciumcarbonat"; aber es würde ebenso einseitig sein, die alte Gewohnheit als die einzig zulässige zu verteidigen, wie sie als „unwissenschaftlich" verwerfen zu wollen.

Von den einfachen Verbindungen der allgemeinen Formel $A_m B_n$ unterscheiden sich die Verbindungen mit homogen komplexem Anion dadurch, dass die grössere Anzahl der negativen Atome nicht durch eine vergrösserte Bindungsfähigkeit des positiven Bestandteils bedingt ist, sondern durch eine vergrösserte Bindungsfähigkeit des in der Stammsubstanz vorhandenen negativen Teiles. $FeCl_3$ unterscheidet sich von $FeCl_2$ durch die Valenz des Eisens. KJ und KJ_3 durch die Valenz des Jods[1]). Wässerige Lösungen von $FeCl_3$ und $FeCl_2$ sind in bezug auf die Anionen identisch, hinsichtlich der Kationen aber verschieden; bei wässerigen Lösungen von KJ und KJ_3 ist das Entgegengesetzte der Fall.

Homogen komplexe Kationen sind nicht bekannt.

Der Anteil der Valenzlehre an der Deutung der komplexen Verbindungen ist sehr verschieden. In einzelnen Fällen bietet, wie bei der Schwefelsäure gezeigt wird, die Valenzlehre in ihrer ursprünglichen Gestalt gewisse Vorteile. In andern Fällen empfiehlt sich eine Erweiterung der Valenzlehre, vgl. Halogenosalze S. 130.

Verbindungen mit homogenem Komplex

a. Superoxyde

Nr. 65. Natriumsuperoxyd

Ein mit einer Wasserstrahlpumpe angesaugter, einmal mit Natronlauge, zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschener Luftstrom tritt durch ein Glasrohr in ein etwa 30 cm langes, möglichst weites Verbrennungsrohr, dass auf einem Reihenbrenner mit Asbestdach liegt; das andere Ende des Verbrennungsrohres ist ausgezogen und zum Zurückhalten von Natriumsuperoxydstaub mit einem Luftfilter verbunden, das aus einer 30 cm langen, 3 cm weiten Glasröhre, die locker mit Watte oder Asbestflocken gefüllt ist, besteht. Zwischen Luftfilter und Saugpumpe ist eine Wasserwaschflasche eingeschaltet. In das Verbrennungsrohr wird ein etwa 16 cm langes, möglichst tiefes Schiffchen, das man sich aus einem Stücke dünnen Aluminiumblechs herstellt, eingesetzt. Das Schiffchen wird mit 2—3 g Natrium beschickt[2]). Da beim Versuche das Natrium dem Luftstrome entgegenzufliessen strebt, stelle man den Reihenbrenner etwas schief, so dass das Gaseintrittsende des Verbrennungsrohres höher als das andere Ende steht.

Man erhitzt das Natrium über seinen Schmelzpunkt und saugt die Luft an, wobei das Metall bei etwa 300° Feuer fängt. Dann verkleinert man die Flamme des Reihenbrenners, da von nun an die Umsetzung

---

[1]) Vgl. die beiden gleich zusammengesetzten Verbindungen Thallotrijodid, $Tl^{I}[J_3]$, und Thallijodid, $Tl^{III}J_3$. R. Abegg und W. Maitland, Zeitschr. f. anorg. Chemie **49**, 341 (1906).

[2]) Natrium wird entweder ohne Schutzflüssigkeit oder unter niedrig siedendem Ligroin aufbewahrt. Petroleum ist nicht zu empfehlen.

fast ohne äussere Wärmezufuhr verläuft. Man saugt einen kräftigen Luftstrom durch, bis das Erglühen nachlässt. Ausbeute 4—5 g hellgelbliches Natriumsuperoxyd, das vor Feuchtigkeit geschützt aufzubewahren ist.

Nr. 66. Bariumsuperoxyd[1])

Trockenes Bariumoxyd oxydiert sich bei dunkeler Rotglut mit Luftsauerstoff leicht zu Bariumsuperoxyd. Für die praktische Durchführung der Reaktion muss die Luft von Kohlendioxyd und Wasser frei sein. Da das Bariumsuperoxyd bei gleicher Temperatur aber niedrigerem Drucke oder bei höherer Temperatur und gleich bleibendem Drucke Sauerstoff wieder abgibt, hat man auf dieser umkehrbaren Reaktion:

$$BaO + O \rightleftarrows BaO_2$$

eine technisch wichtige Methode zur Gewinnung von reinem Sauerstoff aus Luft begründet. Durch Erhitzen von Bariumcarbonat lässt sich Bariumoxyd — wenigstens im kleineren Massstabe — nicht bequem herstellen, weil die Zersetzungstemperatur zu hoch liegt[2]).

Rohes Bariumsuperoxyd. Man erhitzt 130 g Bariumnitrat in einem grossen Tontiegel im Kohleofen bei langsam steigender Temperatur bis zu schwacher Rotglut. Nach dem Erkalten zerschlägt man den grauen, porösen, harten Inhalt des Tiegels zu kleinen Stückchen, füllt sie, ehe sie Wasser anziehen können, sofort in ein gewogenes Verbrennungsrohr und bestimmt durch eine zweite Wägung das Gewicht des Bariumoxyds. Man erhitzt das Rohr im Verbrennungsofen auf eben erkennbare dunkele Rotglut und saugt mit der Wasserstrahlpumpe einen mit Natronlauge und konzentrierter Schwefelsäure gewaschenen Luftstrom durch. Nach 2—3 Stunden lässt man erkalten und bestimmt die Gewichtszunahme, die ein Zehntel des Bariumoxydgewichtes betragen muss; ist sie geringer, muss das Präparat noch einmal im Luftstrome erhitzt werden.

Reines Bariumsuperoxyd. Man löst das Bariumsuperoxyd portionsweise in der berechneten Menge eiskalter, 1%iger Salzsäure und versetzt die trübe Lösung mit Bariumhydroxydlösung bis eben ein Niederschlag, der wesentlich aus verunreinigenden Metalloxydhydraten besteht, ausfällt. Man filtriert und fällt das Filtrat völlig mit Bariumhydroxydlösung, wobei ein feines Krystallpulver von Bariumsuperoxydhydrat, $BaO_2 . 8 H_2O$, abgeschieden wird. Man saugt ab und trocknet im Wasserdampftrockenschranke.

---

[1]) J. B. Boussingault, Journ. f. prakt. Chemie 52, 480 (1851).

[2]) Vgl. O. Brill, Zeitschr. f. anorg. Chemie 45, 282 (1905). A. Finkelstein, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 39, 1585 (1906).

Nr. 67. Wasserstoffsuperoxyd

Die Oxydation von Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd erfolgt unter Wärmeverbrauch:

$$2 H_2O\,(\text{fl.}) + O_2 + 44320\ \text{cal.} = 2 H_2O_2\,(\text{fl.}).$$

Wasserstoffsuperoxyd ist also in bezug auf seine Entstehung aus Wasser und Sauerstoff endotherm. Nach der in der Reaktionsisochore ausgedrückten Abhängigkeit zwischen der Konstanten des Massenwirkungsgesetzes und der Temperatur (S. 44) ist es also zur synthetischen Bereitung des Stoffes nach der genannten Reaktionsgleichung notwendig, bei möglichst hoher Temperatur zu arbeiten; allerdings enthält ein solches Gleichgewichtsgemisch selbst bei ca. 2000° nur sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd [1]). Bei niedrigerer Temperatur ist Wasserstoffsuperoxyd irgend erheblicher Konzentration nicht stabil. Hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd ist ein Explosivkörper. Die Geschwindigkeit, mit welcher Wasserstoffsuperoxyd, das sich bei einer ausserhalb seines Existenzgebietes liegenden Temperatur oder Konzentration befindet, zerfällt, wächst wie jede Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur [2]). Soll das bei sehr hohen Temperaturen gewonnene Wasserstoffsuperoxyd daher erhalten bleiben, so ist es schnell auf niedrige Temperaturen zu bringen, bei denen es nicht mit merklicher Geschwindigkeit zerstört wird, so dass es abgeschreckt in einem gewissermassen unterkühlten Zustande fortexistiert. Man erreicht dies, indem man z. B. durch unmittelbare Berührung einer Knallgasflamme und eines Eisstückes ein äusserst starkes Temperaturgefälle herstellt [3]), vgl. Nr. 59 Cyan und Nr. 64 Acetylen.

Das Prinzip der Konservierung von Gleichgewichten durch die Neben- oder Ineinanderschaltung sehr verschiedener Temperaturen ist von Deville [4]) eingeführt und zur Konstruktion seiner „heiss-kalten Röhre" verwertet worden. Innerhalb eines weissglühenden Porzellanrohres, an dessen Wand sich die zu messende Gasreaktion vollzieht, befindet sich ein mit durchfliessendem Wasser gekühltes engeres Rohr, in dessen Umgebung dorthin gelangte Reaktionsprodukte abgekühlt und vor der Gegenreaktion bewahrt bleiben. Neuerdings sind vielfach Gleichgewichte, die sich messbar erst bei hohen Temperaturen einstellen, in der angedeuteten Weise ohne Veränderung zu erleiden auf Temperaturen gebracht worden, bei welcher sie der analytischen Untersuchung zugänglich sind [5]). Die quantitative Konservierung des Gleichgewichtes scheitert beim Wasserstoffsuperoxyd an seiner grossen Zersetzungsgeschwindigkeit [6]).

Ausser durch Temperaturerhöhung wird die Geschwindigkeit einer Reaktion bekanntlich durch Katalysatoren befördert. Der Wasserstoffsuperoxydzerfall bietet,

---

[1]) Bei ca. 2000° neben Wasserdampf und Sauerstoff von 0·1 Atmosphäre Druck weniger als 1 % H_2O_2. W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 720 (1903).

[2]) Zur Verminderung der Temperatur bei der Destillation von Wasserstoffsuperoxyd arbeitet man im Vakuum.

[3]) M. Traube, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **18**, 1894 (1885).

[4]) Vgl. Nernst, Theoret. Chem. 4. Aufl. 660 (1903). H. St. Claire Deville, Compt. rend. **56**, 729 (1863); **59**, 873 (1864); **60**, 317 (1865).

[5]) W. Nernst, u. a. Nach. Ges. Wiss. Götting., phys.-math. Klasse 1904 Heft 4; Zeitschr. f. anorg. Chemie **45**, 126 (1905).

[6]) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektroch. **11**, 710 (1905).

da die Reaktion bei Zimmertemperatur mit bequem messbarer Geschwindigkeit erfolgt, ein ausgezeichnetes Beispiel für die Prüfung verschiedener Katalysatoren, wobei sich eine bemerkenswerte Analogie von unorganischen und organischen Stoffen ergeben hat[1]). Vgl. Versuch Nr. 20. Warme Wasserstoffsuperoxydlösungen zersetzen sich schnell an rauhen Stellen in Porzellan- oder Glasapparaten.

A. Wasserstoffsuperoxyd in der Knallgasflamme nach Moritz Traube[2]). Man lässt aus einer Glasrohrspitze eine 1—2 cm lange Wasserstoffflamme gegen ein Eisstück, das in einer Schale liegt, anspielen, bis fast alles Eis geschmolzen ist. Zum Wiederanzünden der leicht verlöschenden Wasserstoffflamme stehe eine Flamme bereit. In dem Schmelzwasser lässt sich mit Titanlösung (vgl. Präparat Nr. 52) das gebildete Wasserstoffsuperoxyd leicht nachweisen.

B. Wasserstoffsuperoxyd aus Bariumsuperoxyd. Man trägt ein nach Versuch Nr. 66 bereitetes und gepulvertes Roh-Bariumsuperoxyd[3]) nach und nach in eine Mischung von $^{6}/_{10}$ seines Gewichtes konzentierter Schwefelsäure und 300 ccm Wasser ein, die dabei sowohl von aussen, wie auch durch eingetragene Eisstückchen stark gekühlt werden muss. Der Säureüberschuss wird dann durch etwas Bariumcarbonat abgestumpft, und die durch Absitzen geklärte und dann filtrierte Lösung der Destillation auf dem Wasserbade unterworfen.

Man benutzt dazu einen 1 Liter-Rundkolben, durch dessen Kork ein enges Glasrohr führt, das unten zu einer feinen, langen Capillare ausgezogen ist und oben mit Schlauch und Schraubenquetschhahn geschlossen werden kann. Ein zweites, umgebogenes Glasrohr führt aus dem Kolben zu einem langen Kühler, an den als Vorlage eine Saugflasche angesetzt ist. Sämtliche Teile des Apparates sind durch gut schliessende Stopfen zu verbinden. Man evakuiert von der Saugflasche aus, so dass aus der Capillare in ununterbrochener Reihenfolge feine Luftbläschen durch den Kolbeninhalt perlen und einen Siedeverzug (Stossen) verhindern; die Geschwindigkeit des Luftstromes wird durch den Schraubenquetschhahn reguliert. Man lässt zunächst etwa ein Drittel des Kolbeninhalts überdestillieren und prüft das Destillat mit den unten angegebenen Proben auf Wasserstoffsuperoxyd; es wird meist reines Wasser sein. Dann destilliert man den Rest fast völlig in die inzwischen entleerte Vorlage über.

---

[1]) G. Bredig, Anorgan. Fermente, Leipzig 1901.

[2]) Vgl. C. Engler, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1109 (1900).

[3]) Die Verwendung von Bariumsuperoxydhydrat wurde empfohlen von J. Thomsen, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **7**, 73 (1874).

Qualitative Prüfung auf Wasserstoffsuperoxyd

1. Titanschwefelsäureprobe (vgl. Nr. 52).

2. Überchromsäureprobe: Einige Kubikzentimeter einer verdünnten, mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Chromatlösung werden mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd versetzt und mit etwa 1 ccm Äther geschüttelt: Es entsteht eine intensiv blaue Chromverbindung, die in Äther viel leichter als in Wasser löslich ist und sich deshalb in der Ätherschicht anreichert.

3. Eine sehr stark verdünnte Kaliumjodidlösung wird durch sehr geringen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd langsam unter Jodabscheidung gelb, bzw. mit Stärkekleister blau. Die Umsetzung wird durch Essigsäure wenig, durch Mineralsäuren stärker, am stärksten durch Ferrosulfatlösung (ein Tropfen!) katalytisch beschleunigt (Schoenbein).

Quantitative Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds. Man verdünne 10 ccm des Präparats auf etwa 300 ccm, säuere mit Schwefelsäure stark an und titriere mit Kaliumpermanganatlösung:

$$2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 + 5\,H_2O_2 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 10\,O;$$

$$1\text{ ccm } ^1/_{10}\text{-norm. } KMnO_4\text{-Lösung} = 0{\cdot}0017\text{ g } H_2O_2.$$

C. Wasserstoffsuperoxyd als Nebenprodukt bei Oxydationen mit Luft.

Schoenbein[1]) hat festgestellt, dass beim Schütteln von Metallen oder deren Amalgamen mit Wasser und Sauerstoff neben Metallhydroxyd auch Wasserstoffsuperoxyd entsteht:

$$Zn + 2\,H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2.$$

Traube[2]) zeigte ferner, dass diese Wasserstoffsuperoxydbildung quantitativ wird, wenn man die Umsetzung in Gegenwart von Calciumhydroxyd verlaufen lässt, weil dann das Wasserstoffsuperoxyd, als schwerlösliches Calciumsuperoxyd gefällt und einer sekundären Reduktion entzogen wird. Calciumhydroxyd wirkt — wie man sagt — als „Acceptor".

Derartige Oxydationen, bei welchen die doppelte Menge Sauerstoff, als zum Vorgange selbst notwendig ist, verbraucht wird, und die zweite Hälfte des Sauerstoffs zu einer Nebenreaktion, meist Wasserstoffsuperoxydbildung, dient, sind in der anorganischen und organischen Chemie häufig und werden als „Autoxydationen" bezeichnet. Da beide Reaktionen die gleiche Menge Sauerstoff verbrauchen und nicht unabhängig voneinander verlaufen — Wasserstoffsuperoxyd bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur aus Wasser und Sauerstoff nicht (vgl. oben) — so ist man genötigt, einen eigenartigen Reaktionsmechanismus anzunehmen, über den die Ansichten auseinandergehen. Z. B. liesse sich das Wasserstoffsuperoxyd als Zerfall-

[1]) Chr. Fr. Schoenbein, Journ. f. prakt. Chem. **93**, 60 (1864).

[2]) M. Traube, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 1471 (1893).

produkt eines primär entstandenen höheren Oxyds, etwa Zinksuperoxyds, betrachten[1]), oder man kann mit M. Traube[2]) annehmen, dass eine Spaltung der Wassermoleküle stattfindet, bei der die Hydroxylgruppen an das Metall und je zwei Wasserstoffatome an ein ungespaltenes Sauerstoffmolekül angelagert werden.

Man fülle in eine starkwandige Literflasche 200 ccm Wasser, 6 g gelöschten Kalk, 2·5 g Kaliumhydroxyd und 30 g Quecksilber. Man amalgamiere ferner etwa $^1/_2$ g Zinkspäne oberflächlich durch Berührung mit Quecksilberchloridlösung und trage das Zink in kleinen Stückchen nach und nach in das Kalkwasser ein. Bei kräftigem Durchschütteln löst es sich zu Zinkamalgam und oxydiert sich dann nach der angegebenen Gleichung. Zum Nachweise des Wasserstoffsuperoxyds entnimmt man eine Probe der gut durchgeschüttelten trüben, Calciumsuperoxyd enthaltenden Flüssigkeit und versetzt sie mit angesäuerter, ferrosulfathaltiger Jodkaliumstärkelösung oder Titanlösung.

b. Polysulfide

Nr. 68. Ammoniumpentasulfid, $(NH_4)_2S_5$

Der in den Sulfiden an Metall gebundene Schwefel vermag noch weiteren Schwefel unter Bildung von Polysulfiden zu addieren (Berzelius). Die Additionsfähigkeit des Schwefels scheint in hohem Grade von der Natur des Metalls beeinflusst zu werden. Polysulfide der Alkalimetalle sind zahlreich bekannt; auch existieren solche Verbindungen in der Reihe der Erdalkalimetalle, während sie bei den Schwermetallen entweder gar keine oder eine höchst untergeordnete Rolle spielen. Polysulfide der Alkalimetalle können entweder im Schmelzflusse erhalten werden („Schwefelleber"); bei Rubidium und Caesium sind solche von der Formel M_2S_n ($n = 2, 3, 4, 5, 6$) charakterisiert worden[3]); oder man gewinnt Polysulfide durch Auflösen von Schwefel in Monosulfidlösungen und darauf folgende Krystallisation oder Fällung (vgl. unten). Von den Polysulfidlösungen sind vornehmlich die der Tetrasulfide mit dem Anion S_4'' beständig[4]). Ferner hat man aus solchen Lösungen unter den verschiedensten Bedingungen ausser den genannten Di- bis Pentasulfiden noch andere Polysulfidtypen darstellen können, deren Einheitlichkeit zum Teil aber noch zweifelhaft ist.

Man sättigt 50 ccm konzentrierter Ammoniaklösung in einem geschlossenen Kolben mit Schwefelwasserstoff, fügt 50 ccm der gleichen konzentrierten Ammoniaklösung hinzu, und lässt in dieser Mischung sich möglichst viel (ca. 50 g) gepulverten Stangenschwefel bei 30—40° auflösen. Man filtriert vom Schwefelüberschusse ab und vermischt die gelbe Lösung in einem Erlenmeyerkolben mit dem gleichen Raumteile

---

[1]) C. Engler, W. Wild, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 1669 (1897).

[2]) M. Traube, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **15**, 666 (1882).

[3]) W. Biltz, E. Wilke-Dörfurt, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 123 (1905). Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 297; **50**, 67 (1906).

[4]) F. W. Küster, Zeitschr. f. anorg. Chemie **43**, 53 (1904); **44**, 431 (1905).

95 %igen Alkohols. Beim Stehen über Nacht im Eisschranke krystallisieren reichlich intensiv gelbe Nadeln von Ammoniumpentasulfid. Man saugt ab, wäscht mit Alkohol und Äther und lässt die Krystalle einen Tag im Vakuumexsiccator über Kalk, auf den einige Tropfen konzentrierter Ammoniaklösung gegossen sind, stehen. Ausbeute etwa 40 g. Bei längerem Stehen werden die Krystalle unter Zersetzung heller. Ammoniak- und Schwefelbestimmung bestätigen die angegebene Formel.

c. Polyhalogenverbindungen

Polysulfide und Polyhalogenverbindungen sind aufs nächste miteinander verwandt. Auch bei diesen ist die Komplexbildung im wesentlichen bei Alkali- und Erdalkalisalzen und den freien Halogenwasserstoffsäuren beobachtet worden. Die Beständigkeit der Verbindungen wächst in der Reihe der Alkalimetalle sehr merklich mit dem Atomgewichte der Komponenten. Von Caesium und Rubidium ist eine grössere Zahl auch gemischter Alkalipolyhalogenverbindungen gewonnen worden, von den Typen $MHal_3$ und $MHal_5$ [1]). Ammonium schliesst sich in der Beständigkeit der Polyhalogenverbindungen den höheren Alkalimetallen an; noch beständigere Derivate liefern die substituierten Ammoniumsalze, namentlich die kompliziert zusammengesetzten Alkaloide (wie Coniin, Nicotin, Atropin, Narkotin) und die Diazoniumsalze.

Nr. 69. Ammoniumtribromid, $NH_4[Br_3]$ [2])

Zu einer lauwarmen Lösung von 10 g Ammoniumbromid[3]) in 12 g Wasser werden 8 g Brom[4]) gefügt, wobei die Temperatur der Mischung etwas steigt. Im Schwefelsäure-Vakuumexsiccator krystallisieren, am besten im Eisschranke, aus der freies Brom enthaltenden Lösung säulenförmige Krystalle oder plattenförmige Aggregate von der Farbe des Kaliumpyrochromats. Nach 1—2 Tagen werden die Krystalle abgesaugt und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure neben einem Schälchen mit Brom getrocknet, da sie in bromfreier Atmosphäre Brom verlieren würden. Ausbeute ca. 10 g. Zur Analyse werden erstens etwa 0·25 g in Kaliumjodidlösung gelöst und mit $^1/_{10}$-norm. Natriumthiosulfatlösung titriert, zweitens etwa 0·25 g an der Luft bei mässiger

---

[1]) H. L. Wells und Mitarbeiter, Zeitschr. f. anorg. Chemie 1, 85, 442; 2, 255 (1892).

[2]) B. Roozeboom, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 14, 2398 (1881).

[3]) Ammoniumbromid bereitet man durch Neutralisieren von Bromwasserstofflösung (Nr. 35) mit starker Ammoniaklösung unter Kühlung, Eindampfen auf dem Wasserbade und Entwässern des zerriebenen Rückstandes im Wasserdampftrockenschranke.

[4]) Etwa die Hälfte der berechneten Menge. Verwendung der ganzen berechneten Menge verbessert die Ausbeute nicht.

Wärme sich selbst überlassen, bis sie farblos geworden sind: es bleibt Ammoniumbromid zurück.

Beim Lösen des Tribromids im Wasser spaltet sich reichlich Brom ab und kann durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform vollkommen entfernt werden.

Nr. 70. Verteilungssatz; Existenznachweis von Kaliumtribromid und Kaliumtrijodid

A. Verteilungssatz

Wird zu zwei nicht mischbaren, in Berührung befindlichen Lösungsmitteln ein in beiden löslicher Stoff gebracht, so ist der Quotient der in den beiden Lösungsmitteln sich einstellenden Konzentrationen[1]), c_1 und c_2, der Teilungskoeffizient, bei gleichbleibender Temperatur konstant, vorausgesetzt, dass sich der Stoff in beiden Lösungsmitteln mit gleicher Molekulargrösse löst: $\frac{c_1}{c_2} = k$.

Befindet sich der gelöste Stoff in einem der beiden Lösungsmittel in dissoziiertem oder assoziiertem Zustande, so gilt der Verteilungssatz nur für die in beiden Lösungsmitteln gleichen Molekülgattungen. In der Formel äussert sich das für den allgemeinsten Fall so, dass nunmehr der Ausdruck $\frac{c_1^{n_2}}{c_2^{n_1}}$ konstant wird, wenn n_1 und n_2 die Zahl der sich assoziierenden Einzelmoleküle angibt[2]).

I. Man löst etwa 4 g Bernsteinsäure in 200 g Wasser auf, schüttelt die Lösung in einem $^1/_2$ Liter-Scheidetrichter mit etwa 50 ccm Äther tüchtig durch, lässt absitzen und titriert je 10 ccm beider Schichten mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge (Indicator Phenolphthaleïn). Zu dem Reste im Scheidetrichter fügt man etwa 100 ccm Wasser und etwas Äther, schüttelt wieder tüchtig durch und titriert je 20 ccm beider Schichten, gibt dann zum Reste 50 ccm Wasser und die nötige Menge Äther und bestimmt noch einmal die Konzentrationen in je 20 ccm der Lösungen. Zuletzt fügt man noch 100 ccm Wasser zu und titriert jetzt je 40 ccm. Die hieraus berechneten vier Teilungskoeffizienten müssen fast gleich sein. Bernsteinsäure wird in der Wasserschicht etwa in sechsfacher Konzentration gelöst als in der Ätherschicht.

II. Man löst 10 g Benzoesäure in einem Gemische von 100 g Wasser und 100 g Benzol im Scheidetrichter unter Schütteln auf, schüttelt zur Verteilung noch einige Zeit und titriert je 10 ccm der beiden Schichten. Die Titration wird mehrfach wiederholt, nachdem man jeweils 50 ccm Wasser zum Gemische gesetzt und tüchtig geschüttelt hat. Man erhält

---

[1]) Konzentration = Masse durch Volumen.

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 110 (1891), Theoretische Chemie 4. Aufl. 484 (1903). J. H. van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie II, 45 (1899).

hier annähernd konstante Werte, wenn man die Löslichkeit in Wasser durch die Quadratwurzel der Löslichkeit in Benzol dividiert, weil Benzoesäure sich im Benzol vorwiegend mit doppelter Molekulargrösse löst.

B. Existenznachweis von Kaliumtribromid in wässeriger Lösung[1].

Eine Kaliumbromidlösung löst Brom reichlicher, als es Wasser tut, weil sich das Kaliumsalz einer komplexen Brom-Bromwasserstoffsäure $K[BrBr_x]$ bildet. Das Salz liess sich in fester, analysenreiner Form bisher nicht gewinnen; man kann aber seine Zusammensetzung mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und des Verteilungssatzes ermitteln, indem man zusieht, zu welchen experimentell zu prüfenden Folgerungen die Annahme von $x = 2$, $x = 4$ usw. führt. Wenn man zunächst mit dem Komplexion Br_3' rechnet, so würde dieses in der Lösung teilweise in einfaches Bromion und abgespaltenes freies Brom zerfallen sein:

$$Br_3' \rightleftarrows Br' + Br_2.$$

Für dieses Gleichgewicht liefert das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{[Br'][Br_2]}{[Br_3']} = K.$$

Zur Ermittlung der drei im Gleichgewichte stehenden Konzentrationen schüttelt man von einer konzentrierten Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff einen Teil mit Wasser und einen zweiten Teil mit einer Kaliumbromidlösung bekannter molekularer Konzentration[2] (A) und bestimmt die in beiden Versuchen in die wässerige Lösung übergetretene molekulare Menge Brom (D und B); der Mehrgehalt an Brom im zweiten Falle ist der komplex gebundene; es ist also: $[Br_3'] = B - D$.

Ferner $[Br_2] = D$; nach dem Verteilungssatze wird die freie Brommenge in der Kaliumbromidlösung sowohl wie im Wasser nur durch die Konzentration der damit in Berührung stehenden Schwefelkohlenstofflösung bestimmt.

Und schliesslich $[Br'] = A - (B - D)$, d. h. die im Gleichgewichte vorhandene Bromionenmenge ist gleich der Differenz aller ursprünglichen Bromionen und des zum Komplex gebundenen Anteils. Durch Einsetzen der Werte in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes folgt:

$$\frac{D[A - (B - D)]}{B - D} = K.$$

Man füllt in sechs Glasstöpselflaschen von 50 ccm Inhalt je etwa 5 ccm derselben Mischung von einem Raumteile Brom und vier Raumteilen Schwefelkohlenstoff; zwei der Flaschen werden dann mit etwa 20 ccm Wasser und die übrigen mit ebensoviel Bromkaliumlösung gefüllt von der Normalität $A = {}^1/_1;\ {}^1/_2;\ {}^1/_4;\ {}^1/_8$. Man stellt das Verteilungsgleichgewicht durch längeres kräftiges Schütteln her; bringt die Flaschen dann in Wasser von Zimmertemperatur und rüttelt den oberen Teil des Inhalts zeitweise stark seitlich an, damit die obenaufschwimmenden Tropfen der Bromschwefelkohlenstofflösung zu Boden sinken. Wenn nach etwa einer Stunde völlige Klärung der wässerigen Schicht ein-

[1] M. Roloff, Zeitschr. f. physik. Chemie 13, 342 (1894).

[2] „Molekulare Konzentration" ist die in 1 Liter gelöste Stoffmenge in Grammen dividiert durch ihr Molekulargewicht.

getreten ist, pipettiert man je 10 ccm der wässerigen Lösung heraus und titriert nach Zusatz von Kaliumjodidlösung mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung. Man erhält so die Konzentrationen B und D und prüfe nun, ob unter Einsetzen dieser und der dazu gehörigen A-Werte in die Gleichung des Massenwirkungsgesetzes ein konstanter Wert resultiert. Wenn dies der Fall ist, so ist der gewünschte Existenznachweis der Verbindung KBr_3 erbracht. Zur Kontrolle ist es gut, das Massenwirkungsgesetz unter der Annahme, es lagerten sich mehr als ein Brommolekül an das Kaliumbromid, anzusetzen und durch Einsetzen der gefundenen Werte zu prüfen.

C. Existenznachweis von Kaliumtrijodid in wässeriger Lösung. Die Beweisführung ist die gleiche, wie bei dem vorangehenden Beispiele. Sieben Flaschen werden mit je einigen Grammen feingepulverten Jods beschickt, die erste ferner mit 250 ccm Wasser, die zweite mit 250 ccm $^1/_{128}$-norm. KJ-, die dritte mit 250 ccm $^1/_{64}$-norm. KJ-, die vierte mit 150 ccm $^1/_{32}$-norm. KJ-, die fünfte mit 150 ccm $^1/_{16}$-norm. KJ-, die sechste mit 75 ccm $^1/_8$-norm. KJ-, die siebente mit 75 ccm $^1/_4$-norm. KJ-Lösung. Die Konzentrationen der Lösungen müssen genau eingestellt, die abgemessenen Mengen brauchen nur ungefähre zu sein. Man schüttelt nun die sieben Flaschen etwa zehn Stunden bei möglichst gleichbleibender Temperatur auf einer Schüttelmaschine[1]), lässt absitzen und titriert von den klar abpipettierten Lösungen aus Flasche 1—3 je 100 ccm, aus Flasche 4—5 je 50 ccm, aus Flasche 6 25 ccm und aus Flasche 7 20 ccm mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung. Daraus berechnen sich die molekularen Konzentrationen (D und B) an Jod. Die Normalitäten der angewandten Kaliumjodidlösungen sind die A-Werte. Setzt man die erhaltenen Daten in die Massenwirkungsgleichung ein, so ergibt sich Konstanz; K beträgt für 20° etwa 0·0013.

Versuche mit noch konzentrierteren Kaliumjodidlösungen würden ein Wachsen der Konstanten erkennen lassen, das auf das Vorhandensein höherer Kaliumpolyjodide deutet[2]).

Nr. 71. Rubidiumjodtetrachlorid, $Rb[JCl_4]$[3]); Rubidiumtrijodid, RbJ_3

Das schöne Rubidiumjodtetrachlorid erhält man in grossen, orangeroten Krystallen, wenn man Chlor in eine Mischung von 2·7 g Jod mit

[1]) Z. B. der von M. v. Recklinghausen, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **29**, 2372 (1896).

[2]) Vgl. R. Abegg u. A. Hamburger, Zeitschr. f. anorg. Chemie **50**, 403 (1906).

[3]) H. L. Wells und H. L. Wheeler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **2**, 257 (1892). Die Formel in der Überschrift des betreffenden Abschnittes der Abhandlung ist durch einen Druckfehler entstellt.

einer Lösung von 2·5 g Rubidiumchlorid in 7·5 ccm Wasser leitet; dabei löst sich das Jod bald unter schwacher Erwärmung auf, und später scheidet sich das Salz in grossen Tafeln ab, die sich bei mehrstündigem Stehen im Eisschranke noch vermehren. Man saugt die Krystalle ab, wäscht sie aber nicht aus, sondern trocknet sie nur etwa eine Stunde lang im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Bei längerem Trocknen würde Zersetzung beginnen. Ausbeute ca. 5 g.

Rubidiumtrijodid, RbJ_3, krystallisiert aus einer warm bereiteten Lösung von Jod in Rubidiumjodid. Man neutralisiert eine Lösung von 2·5 g Rubidiumhydroxyd in 3 g Wasser mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und löst darin unter Erwärmen 6·2 g Jod. Beim Abkühlen scheidet sich das Salz in jodähnlichen Krystallen aus, die man wie beschrieben behandelt.

d. Polystickstoffverbindungen

Nr. 72. Natriumazid, NaN_3, aus Natriumamid

Natriumamid setzt sich mit Stickoxydul zu Natriumazid, NaN_3, dem Natriumsalze der Stickstoffwasserstoffsäure, um; seine wässerige Lösung gibt mit Silbernitrat das schwerlösliche Silberazid, einen ebenso wie die freie Säure äusserst explosiven Stoff. Die Stickstoffwasserstoffsäure wurde von Curtius[1]) entdeckt; die bequeme, angegebene Darstellungsmethode rührt von W. Wislicenus[2]) her. Auf die Verwandtschaft von Stickstoffwasserstoffsäure und Trijod- und Tribromwasserstoffsäure wies u. a. Hantzsch[3]) hin.

Natriumamid. Man erhitzt etwa 3 g Natrium in einem Aluminiumschiffchen (vgl. Natriumsuperoxyddarstellung Nr. 65), das in einem Stücke Verbrennungsrohr auf dem Reihenbrenner liegt, auf etwa 300—400° und leitet Ammoniakgas, das durch Erhitzen von 100 ccm konzentrierter Ammoniaklösung entwickelt und mit Natronkalk getrocknet wird, darüber. Aus dem Ende des Verbrennungsrohres entweicht neben überschüssigem Ammoniak Wasserstoff, der angezündet werden kann. Natriumamid muss in gut verschlossener Flasche aufbewahrt werden.

Natriumazid. Man erhitzt $^1/_2$ g Natriumamid in einem Porzellanschiffchen im Verbrennungsrohre über dem Breitbrenner in einem Asbestkasten (vgl. S. 2) auf 250°. Während des Erwärmens wird durch das Rohr ein Strom von Stickoxydul geleitet, das durch Erhitzen von 10 g Ammoniumnitrat in einem Kölbchen gewonnen und in einem Chlorcalciumrohre getrocknet wird. Die Umsetzung ist beendet, wenn

[1]) Th. Curtius, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 23, 3023 (1890).
[2]) Wilhelm Wislicenus, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 25, 2085 (1892).
[3]) A. Hantzsch, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 28, 2757 (1895).

in den entweichenden Gasen kein Ammoniak mehr nachgewiesen werden kann (Lackmuspapier):

$$NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$$
$$NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3.$$

Silberazid. Man löst das Natriumazid in 10 ccm Wasser; eine Probe der wässerigen Lösung färbt sich mit wenig Ferrichloridlösung tief braunrot[1]). Einen zweiten, sehr kleinen Teil der Natriumazidlösung fällt man nach Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung, saugt den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und zerreisst das ätherfeuchte Filter in mehrere Stückchen. Nach dem Trocknen an der Luft explodiert eine solche Probe beim Erhitzen oder Aufschlagen sehr heftig. Vor der Darstellung irgend grösserer Mengen Silberazid ist dringend zu warnen.

Eine andere, sehr einfache Methode zur Silberazidgewinnung rührt von Sabanejeff[2]) her. Man erhitzt 1·5 g Hydrazinsulfat (Nr. 122) mit 4 ccm Salpetersäure (Dichte 1·3) in einem Probierglase mit rechtwinklig gebogenem Gasableitungsrohre gelinde. Die entweichenden Gase werden in ein zweites Probierglas zu etwas Silbernitratlösung geleitet, wo Silberazid als weisser, käsiger Niederschlag ausfällt. Man filtriert und verwendet das Silberazid wie oben beschrieben, bewahre es aber nicht auf.

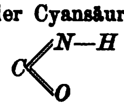
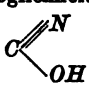
Sauerstoffsäuren und ihre Salze

a. Cyanate

Nr. 73. Kaliumcyanat[3]); Harnstoff aus Ammoniumcyanat

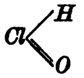
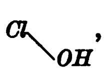
Durch Addition eines Sauerstoffatoms an Cyanide entstehen Cyanate, die Salze der Cyansäure: $KCN + O = KCNO.$

Für die Konstitution der Cyansäure kommen zwei Möglichkeiten in Frage:

I.  II. ,

zwischen denen bei der freien Säure und den Salzen nicht entschieden ist; möglicherweise bestehen beide Formen nebeneinander. Dagegen existieren einheitliche Ester beider Formeln.

Ähnlich liegen die Verhältnisse möglicherweise bei der unterchlorigen Säure:

I.  II. ,

obwohl von dieser nur eine Art von Estern bekannt ist.

---

[1]) Th. Curtius und J. Rissom, Journ. f. prakt. Chemie (2) **58**, 261 (1898).

[2]) A. Sabanejeff, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 28 (1899).

[3]) H. Erdmann, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **26**, 2438 (1893).

Das zu der Cyanatdarstellung erforderliche Kaliumcyanid bildet sich neben etwas Kaliumcyanat beim Erhitzen von Kaliumferrocyanid und Alkali:

$$K_4[Fe(CN)_6] + K_2O = Fe + KCNO + 5KCN$$ (Liebig).

Bei Anwesenheit eines Oxydationsmittels (CrO_3) oxydiert sich das Cyanid zu Cyanat.

130 g grob zerstossenes Kaliumferrocyanid werden unter Umrühren in einer flachen Eisenschale über einem niedrig brennenden Fletcherbrenner entwässert. Wenn keine dunkelgelben Kerne in den Stücken mehr zu erkennen sind, zerreibt man zu einem feinen Pulver und entfernt durch nochmaliges Erhitzen den Rest von Feuchtigkeit sehr sorgfältig. Von dem erhaltenen Pulver werden 100 g sofort mit 75 g durch Schmelzen getrocknetem Kaliumpyrochromat verrieben, und die Mischung in der benutzten Eisenschale erwärmt; dabei beginnt an einer Stelle die Umsetzung, die unter Glimmen durch die ganze Masse fortschreitet. Das lockere, schwarze Umsetzungsprodukt wird noch warm zerrieben, in einem Kolben mit einem warmen Gemische von 450 ccm 80%igen Alkohol und 50 ccm Methylalkohol übergossen und zehn Minuten auf einem Wasserbade im Sieden erhalten. Man dekantiert die heisse Lösung durch ein Faltenfilter in ein mit Eis gekühltes Becherglas und lässt unter Umrühren auskrystallisieren. Mit der abgegossenen Mutterlauge zieht man in gleicher Weise den inzwischen durch Aufstellen auf Eis abgekühlten, schwarzen Rückstand wieder zehn Minuten lang auf dem Wasserbade aus, filtriert wieder und wiederholt diese Extraktion noch zwei- bis dreimal.

Die jedesmal ausgeschiedenen Portionen Cyanat werden je auf demselben Saugtrichter gesammelt und nach Auswaschen mit Äther über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute ca. 30 g. Anschlusspräparate: Harnstoff; Semicarbazid Nr. 123.

Harnstoff aus Ammoniumcyanat.

Ammoniumcyanat lagert sich beim Erwärmen der wässerigen Lösung zu Harnstoff [1]) um: $NH_4CNO = CO(NH_2)_2$.

Zur Durchführung dieser klassischen Reaktion wird eine wässerige Lösung von 8·1 g Kaliumcyanat und 8·0 g Ammoniumnitrat auf einem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der zerriebene Rückstand wird in einem Kölbchen zweimal mit etwas Alkohol ausgekocht, die Filtrate werden zur Krystallisation eingeengt; es krystallisieren feine, lange Nadeln. Ausbeute etwa 5 g.

Eine Federmesserspitze Harnstoff wird in einem trockenen Probierglase bis eben zum Schmelzen erhitzt und etwa eine Minute bei dieser

[1]) Fr. Wöhler, Pogg. Ann. 12, 253 (1828).

Temperatur erhalten; dabei entweicht Ammoniak. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, mit einem Tropfen Cuprisulfatlösung und etwas Natronlauge versetzt, worauf violettrosa Färbung eintritt, „Biuretreaktion".

b. Halogensauerstoffsäuren

Nr. 74. Natriumhypochlorit und Kaliumchlorat elektrolytisch [1])

Natriumhydroxyd und Chlor setzen sich in wässeriger Lösung in der Kälte zu Natriumhypochlorit, Natriumchlorid und Wasser um:

$$2 NaOH + 2 Cl = NaCl + NaClO + H_2O.$$

Sobald Chlor im Überschusse vorhanden ist, bildet sich freie, unterchlorige Säure, die viel stärker oxydierend wirkt als das Natriumhypochlorit, bzw. das Hypochlorition und vorhandene Chlor- und Hypochloritionen in Chlorationen überführt:

$$\left.\begin{array}{l} 2 HClO + ClO' = ClO_3' + 2 HCl \\ 3 HClO + Cl' = ClO_3' + 3 HCl \end{array}\right\} \text{[Fr. Foerster}^{2}\text{)]}.$$

Erwärmen beschleunigt diese Reaktion.

Bequemer als rein chemisch bereitet man die zu den Versuchen erforderlichen Ausgangsmaterialien durch Elektrolyse einer Alkalichloridlösung. Dabei entsteht primär an der Anode Chlor, an der Kathode Natrium, das sich sofort mit dem Lösungsmittel unter Wasserstoffentwicklung zu Natriumhydroxyd umsetzt. Die an den Elektroden entstandenen Produkte reagieren, wenn sie sich in der Lösung durch Diffusion mischen, in der oben angegebenen Weise.

Störend auf den Fortgang des Prozesses wirken einige Nebenreaktionen. Erstens wird Hypochlorit und in geringerem Masse Chlorat an der Kathode durch den dort entstehenden Wasserstoff zu Chlorid reduziert. Da nur die entladenen, noch nicht zu Molekülen vereinigten Wasserstoffatome reduzieren, ist die Wasserstoffentwicklung auf möglichst kleine Oberfläche zu beschränken, wodurch die Bildung und das Entweichen gasförmigen Wasserstoffs begünstigt wird (hohe Stromdichte an der Kathode). Zur Vermeidung kathodischer Reduktion wirkt ferner ganz ausgezeichnet die Ablagerung eines minimalen Häutchens, eines „Diaphragmas" von Chromioxydhydrat auf dem Metalle der Kathode, das in einfachster Weise durch elektrolytische Reduktion von etwas dem Elektrolyten zugesetzten Alkalichromat erzeugt wird [3]).

Zweitens findet an der Anode eine Entladung der gebildeten und natürlich an der Stromleitung beteiligten ClO'- und ClO_3'-Ionen statt, die sich in entladenem Zustande mit Wasser zu den freien Säuren und Sauerstoff umsetzen; der zur Entladung dienende Strom geht also für den Prozess verloren. Zur Einschränkung dieses Stromverlustes benutzt man hohe anodische Stromdichte.

Beide Nebenreaktionen fallen um so mehr ins Gewicht, je weiter die Elektrolyse vorgeschritten, je grösser also die Konzentration an Chlorat, bzw. Hypochlorit ist. Hierdurch erklärt sich, dass die Stromausbeute mit längerer Dauer der Elektrolyse sinkt.

---

[1]) Eine eingehende Darstellung der Elektrolyse von Alkalichloridlösungen ist gegeben von F. Foerster, Elektrochemie wässeriger Lösungen. Leipzig 1905. S. 360 ff. Über die Elektrolyse von Alkalichloriden im Laboratoriumsversuche vgl. K. Elbs, Übungsbeispiele für die elektrolyt. Darstellung chemischer Präparate. Halle 1902. S. 22.

[2]) Fr. Foerster, F. Jorre, Journ. f. prakt. Chemie (2) 59, 53 (1899).

[3]) E. Müller, Zeitschr. f. Elektroch. 7, 398 (1901).

Natriumhypochlorit. A. Über die Schaltung des elektrischen Stromes, des Regulierwiderstandes und der Messinstrumente vergleiche Präparat Nr. 14 und Fig. 8. Der Elektrolyt, eine Auflösung von 88 g Natriumchlorid in 500 ccm Wasser (3-norm.) befindet sich in einem Becherglase, das zur Kühlung in einem zweiten Becherglase mit Eiswasser steht. Als Elektroden werden zwei Platinbleche von bekannter Oberfläche[1]) (beispielsweise 30 qcm) benutzt. Die Stromdichte $\left(\frac{\text{Ampère}}{\text{Elektrodenoberfläche}}{}^{1)}\right)$ an der Kathode sei gleich der an der Anode und betrage auf 100 qcm einseitiger Oberfläche 15 Ampère. Die Stromstärke hält sich von selbst ziemlich konstant und braucht nur wenig durch den Widerstand reguliert zu werden. Die Minimalspannung, die zur Elektrolyse normaler Natriumchloridlösungen notwendig ist, beträgt 2·3 Volt. Zur Erzielung der vorschriftsmässigen Stromdichte wird indessen eine Spannung von ca. 6 Volt erforderlich sein. Die Temperatur des Elektrolyten betrage nicht wesentlich mehr als 20°, was ohne Schwierigkeit zu erreichen ist. Alle 10 oder 20 Minuten kontrolliert man den Fortschritt der Hypochloritbildung durch Analyse. Dazu werden je 15 ccm Elektrolyt mittels Pipette entnommen, kurze Zeit in einem kleinen Becherglase sich selbst überlassen, damit die Gasblasen möglichst entweichen, und 10 ccm davon in eine schwach mit Salzsäure angesäuerte Kaliumjodidlösung pipettiert. Das ausgeschiedene Jod wird mit $^1/_{10}$-norm. Thiosulfatlösung titriert, woraus sich die im jedesmaligen Gesamtvolumen enthaltene Menge Hypochlorit berechnet. Zur Bestimmung der Stromausbeute[2]) ermittelt man zunächst die bis zum Augenblicke der jeweiligen Probenahme verbrauchten Ampèresekunden und berechnet aus diesen die theoretisch zu erwartende Ausbeute, indem man berücksichtigt, dass in einer Sekunde 96540 Ampère ein Äquivalent Natrium und Chlor, also ein halbes Mol *NaClO* liefern. Die beobachteten Daten und die daraus zu berechnenden Werte vereinigt man zweckmässig zu einem Versuchsprotokoll etwa nach folgendem Muster:

Zeit in Min.	Volumen ccm	Temp.	Amp.	Theor. Ausbeute in g	Thiosulfatverbrauch	Ausbeute gef. g	Stromausbeute
0	500	10°	6	0	0	0	0
10	„	11°	6·6	—	—	—	—
20	„	13°	6·3	2·91	12·6	2·34	80·4 %
40	485	18°	6·2	2·89	19·8	1·30	45·0 %

[1]) Bei einseitiger Inanspruchnahme der Elektrodenbleche für die Stromzuführung ist, wie im vorliegenden Falle, als Elektrodenoberfläche nur die eine Seite anzusetzen.

[2]) Vgl. die Angaben bei Nr. 14.

Man setzt die Elektrolyse fort, bis die Stromausbeute unter 30% der theoretischen sinkt, was nach ca. einer Stunde der Fall sein mag, und berechnet aus der letzten, eine Stromausbeute über 30% anzeigenden Titration schliesslich noch, wieviel Gramm „bleichenden", d. h. als Hypochlorit gebundenen Chlors in einem Liter des Elektrolyten vorhanden sind (7—9 g).

B. Man wiederholt den Versuch, indem man als Elektrolyt wiederum 500 ccm 3-norm. Natriumchloridlösung benutzt und 2·5 g neutrales Natriumchromat hinzufügt. Vor der Titration mit Thiosulfat ist stark anzusäuern und, damit die Farbe der Chromisalze den Farbumschlag nicht stört, stark zu verdünnen. Von dem verbrauchten Thiosulfat ist so viel abzuziehen, wie dem Jod entspricht, das durch das vorhandene Alkalichromat frei gemacht worden ist. Die durch den Chromatzusatz wesentlich verbesserte Stromausbeute hält sich erheblich länger oberhalb von 30%; die Gesamtausbeute an bleichendem Chlor unter denselben Bedingungen wie oben, beträgt 14—16 g pro Liter.

C. Wiederholt man Versuch A, ohne den Elektrolyten zu kühlen, so erzielt man bei sehr schnellem Abfallen der Stromausbeute, solange sie über 30% beträgt, nur ca. 5—6 g bleichendes Chlor pro Liter.

Man prüfe die Bleichwirkung der erhaltenen Hypochloritlaugen qualitativ mit Indigolösung.

Kaliumchlorat. Als Elektrolyt benutzt man eine Auflösung von 100 g Kaliumchlorid und 1 g Kaliumpyrochromat in 250 ccm Wasser; als elektrolytischen Trog ein ca. 600 ccm fassendes Becherglas, das während der Elektrolyse mit zwei Uhrglashälften bedeckt wird. Als Elektroden dienen Platinbleche. Die Stromdichte an der Anode beträgt 20 Ampère auf 100 qcm, die an der Kathode sei grösser. Die Temperatur betrage 40—60°; sie kann während des Prozesses leicht durch eine etwas seitlich unter dem Becherglase aufgestellte kleine Flamme, die die Stromwärme unterstützt, konstant gehalten werden. Zur Erzielung der nötigen Spannung wird man mit einer Stromquelle von 6—10 Volt auskommen. In den Raum zwischen den Elektroden werde durch ein Glasrohr andauernd ein langsamer Kohlendioxydstrom geleitet. Zur Erzielung einer guten Ausbeute sind etwa 60 Ampèrestunden, d. h. zum Beispiel bei einer einseitigen Anodenoberfläche von 25 qcm eine Versuchsdauer von ca. 14 Stunden erforderlich. Die Elektrolyse darf nötigenfalls unterbrochen werden. Das verdampfte Wasser ist zeitweise zu ersetzen.

Schon während des Versuchs scheidet sich etwas Kaliumchlorat in Krystallen ab. Während des Erkaltens krystallisiert die Hauptmenge aus;

man saugt sie ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser. Zur Bestimmung der Gesamtausbeute verdünnt man die Mutterlauge auf 500 ccm und titriert einen Teil davon mit Ferroammoniumsulfat: 10 ccm der Lösung werden zur Vertreibung des Chlors in einem Kolben aufgekocht; darauf wird der Luftinhalt des Kolbens durch Kohlendioxyd ersetzt und nach dem Abkühlen 50—70 ccm einer $^1/_{10}$-norm., mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Ferroammoniumsulfat zugefügt. Der Kolben wird mit einem Bunsenventil verschlossen, und sein Inhalt zehn Minuten lang im Sieden erhalten. Die völlig erkaltete Flüssigkeit verdünnt man auf etwa das Doppelte, setzt, um bei der folgenden Resttitration die Salzsäure unschädlich zu machen, 20 ccm 20%ige Mangansulfatlösung hinzu und titriert kalt mit $^1/_{10}$-norm. Permanganat. An dem Resultate kann noch eine allerdings nicht sehr bedeutende Korrektur wegen des vorhandenen Chromats angebracht werden. In gleicher Weise bestimmt man den Prozentgehalt der zuerst erhaltenen Krystalle an $KClO_3$ und berechnet die insgesamt erhaltene Menge an Kaliumchlorat und die Stromausbeute. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass nach der Bildungsgleichung (vgl. S. 106) in einer Sekunde 96540 Ampère $^1/_6$ Mol $KClO_3$ liefern. Die Stromausbeute beträgt ca. 70%; in fester Form erhält man von dem entstandenen Chlorate etwa 85%. Ein weiterer Verlust tritt ein, wenn man das feste Rohprodukt durch einmaliges Umkrystallisieren aus möglichst wenig heissem Wasser reinigt. Die definitive Ausbeute bei der geschilderten Versuchsanlage betrug 23 g reines Kaliumchlorat.

Chlorate dissoziieren in wässeriger Lösung in Kaliumionen und Chlorationen. Man überzeuge sich von der Reinheit des Präparats durch Versetzen seiner, mit etwas Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat: es darf kein Chlorsilber ausfallen.

Um den Zerfall der Chlorate in der Hitze zu zeigen, schmilzt man eine Messerspitze des Präparats im Probierglase und weist den entwickelten Sauerstoff mit einem glimmenden Spane nach (vgl. folgendes Präparat).

Nr. 75. Kaliumperchlorat

Beim Erhitzen von Kaliumchlorat auf etwa 400° gehen zwei Umsetzungen gleichzeitig vor sich:

1. $4\,KClO_3 = KCl + 3\,KClO_4$,
2. $KClO_3 = KCl + 3\,O$.

Ist das Gefäss und das Kaliumchlorat rein, so verläuft die Umsetzung wesentlich nach Gleichung 1. Wenn dagegen Katalysatoren vorhanden sind (Braunstein, Eisenoxyd u. dgl.), oder wenn sehr hoch erhitzt wird, so tritt hauptsächlich die Re-

aktion 2 ein. Deshalb verwendet man zur Sauerstoffdarstellung ein Gemisch von Kaliumchlorat und Braunstein[1]).

50 g Kaliumchlorat werden in einem ca. 100 ccm fassenden, neuen Porzellantiegel mit einem Bunsenbrenner schwach erhitzt, so dass das Salz eben schmilzt. Ohne die Wärmezufuhr zu steigern, erhält man den Tiegel bei möglichst gleichbleibender Temperatur, wobei Sauerstoff kaum entweicht, der Schmelzfluss aber langsam dickflüssiger und teigig wird. Wenn die Masse nach 10—15 Minuten völlig gleichmässig halbfest geworden ist, lässt man erkalten. Man lässt die Schmelze mit 50 ccm kaltem Wasser stehen, bis sie völlig zerfallen ist, saugt das ungelöste Kaliumperchlorat ab und krystallisiert es aus 200 ccm Wasser um. Ausbeute 30 g. Das Kaliumchlorid bleibt in den Filtraten[2]).

Kaliumperchlorat gibt mit Silberionen ebenso wenig Silberchlorid wie Kaliumchlorat.

Man erhitze in einem trockenen Probierglase ein Gemisch von etwas Kaliumchloratpulver und dem Sechstel Braunsteinpulver und weise den sich entwickelnden Sauerstoff mit einem glimmenden Spane nach. Man beachte, dass die Sauerstoffentwickelung bei niedrigerer Temperatur vor sich geht, als wenn reines Kaliumchlorat geschmolzen wird (vgl. S. 109). Der Rückstand wird mit etwas Wasser ausgezogen, und die Lösung filtriert; im Filtrate ist Kaliumchlorid gelöst, das mit Silbersalzlösung eine Fällung gibt.

Freie Überchlorsäure ist nicht explosiv. Kaliumperchlorat bleibt, mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, in der Kälte unverändert und explodiert auch bei schwachem Erwärmen nicht, während Kaliumchlorat mit Schwefelsäure schon in der Kälte explosives Chlordioxyd entwickelt.

Nr. 76. Jodsäure und Jodsäureanhydrid; „Zeitreaktion"

32 g Jod wird in einem Rundkolben mit angeschmolzenem, 0·5 bis 1 m langem Halse mit 130 g konzentrierter farbloser Salpetersäure unter Anwendung eines Ringbrenners (um Stossen zu vermeiden) gekocht. Die entstehenden niederen Stickoxyde werden durch einen Kohlendioxydstrom oder durch einen Luftstrom dauernd entfernt. Nach Beendigung der Oxydation und Erkalten wird die feste Jodsäure auf Asbest abgesaugt, vom Asbest mit möglichst wenig heissem Wasser fortgelöst, und die filtrierte und nötigenfalls etwas eingeengte Lösung

---

[1]) Vgl. J. Scobai, Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 319 (1903).

[2]) In 100 g Wasser von Zimmertemperatur lösen sich etwa 36 g KCl, 6·6 g $KClO_3$, 1·5 g $KClO_4$.

im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure zur Krystallisation gebracht: HJO_3. Die Mutterlauge dampft man ein und entwässert den Rückstand bei ca. 200°[1]): J_2O_5.

Eine Probe Jodpentoxyd werde in einem trockenen Probierglase erhitzt: es tritt Spaltung in Jod und Sauerstoff ein (violette Dämpfe; glimmender Holzspan).

„Zeitreaktion"[2])

Wird zu wässeriger, mit Schwefelsäure angesäuerter Natriumsulfitlösung Jodsäurelösung getropft, so bleibt die Lösung zunächst farblos:

$$3\,H_2SO_3 + HJO_3 = 3\,H_2SO_4 + HJ;$$

bei weiterem Jodsäurezusatze tritt, wenn alle schwefelige Säure verbraucht ist, Reduktion auf Kosten des Jodwasserstoffs ein:

$$HJO_3 + 5\,HJ = 3\,H_2O + 6\,J.$$

Wird angesäuerte Sulfitlösung mit mehr als $^1/_3$ Molekül Jodsäure versetzt, so findet also Jodabscheidung statt, und zwar in konzentrierten Lösungen sofort, in verdünnten Lösungen erst nach einiger Zeit und dann plötzlich und vollständig.

Diese sehr merkwürdige Verzögerungserscheinung erinnert an die Erscheinung der Überkaltung, Überhitzung und Übersättigung, unterscheidet sich aber dadurch, dass sie in homogen bleibender Lösung statt hat und nicht, wie dort, der Abtrennung eines Stoffes von anderem Aggregatzustande vorausgeht.

Man löst einerseits 1·8 g Jodsäure zu 1 Liter; anderseits 0·9 g $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$, 5 g 10%ige Schwefelsäure und 9·5 g Stärke, die zunächst zu verkleistern ist, zu einem Liter auf. Man mischt möglichst schnell je 100 ccm der beiden Lösungen, die je in einem Becherglase abgemessen sind, und zählt die Sekunden (Metronom), bis plötzlich Blaufärbung eintritt. Kontrollversuche. Man verdünnt die Lösungen auf etwa $^4/_5$, $^3/_5$, $^2/_5$ und $^1/_5$ Gehalt, bestimmt die Zeiten, die zum Erscheinen der Blaufärbung nötig sind, und stellt die Abhängigkeit der Zeiten von der Verdünnung graphisch dar. Die Resultate sind nur reproduzierbar und vergleichbar, wenn die Temperatur der Lösungen nicht merklich wechselt.

Nr. 77. Kaliumjodat aus Kaliumchlorat

$$KClO_3 + J = KJO_3 + Cl$$ [3])

In einem 200 ccm-Kolben werden 30 g Kaliumchlorat in 60 g warmem Wasser gelöst, 35 g Jod eingetragen und zu der mässig warm gehaltenen Mischung 1—2 ccm heisse konzentrierte Salpetersäure gegossen. Nach etwa 1—2 Minuten setzt eine lebhafte Reaktion ein: Ströme von

---

[1]) Näheres über diese Entwässerung vgl. E. Groschuff, Zeitschr. f. anorg. Chem. **47**, 331 (1905).

[2]) H. Landolt, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **19**, 1317 (1886); **20**, 745 (1887).

[3]) E. Millon, Ann. Chim. Phys. (3), **9**, 400 (1843). M. Schlötter, Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 270 (1905).

Chlor, die ein wenig Jod mitreissen, entweichen (Abzug!). Wenn die Entwickelung nachlässt, erhitzt man zum Fortkochen des Chlors und setzt schliesslich, wenn fast alles Chlor entfernt ist, noch etwa 1 g Jod zu. Nach weiterem Einkochen lässt man erkalten, wobei fast alles Kaliumjodat auskrystallisiert; man saugt auf einer Glaskugel ab und gewinnt durch Eindampfen der Mutterlauge den Rest.

Das Rohprodukt, das regelmässig etwas saueres Salz enthält, wird in 150 ccm heissem Wasser gelöst und sorgfältig mit Kalilauge neutralisiert. Beim Erkalten krystallisiert reines Salz in guter Ausbeute aus.

Man verglühe eine Probe im Porzellantiegel und prüfe das zurückbleibende Kaliumhalogenid durch Destillation mit Kaliumpyrochromat und konzentrierter Schwefelsäure in der üblichen Weise auf einen etwaigen Chloridgehalt.

Nr. 78. Kaliumbromat und Kaliumbromid

In eine Lösung von 62 g Kaliumhydroxyd in 62 ccm Wasser wird unter Wasserkühlung 80 g Brom getropft (Abzug!). Die Lösung färbt sich bald bleibend gelb, und später fällt Bromat als Krystallpulver aus; nach völligem Erkalten wird es abgesaugt, aus 130 ccm siedendem Wasser umkrystallisiert, und die abfallende Mutterlauge mit dem ersten, Kaliumbromid enthaltenden Filtrate zu einer halbfesten Masse eingedampft, die dann mit 5 g durch Drahtnetz gesiebtem Holzkohlenpulver innig gemischt und völlig eingetrocknet wird. Die Mischung wird in einem grossen Porzellantiegel auf einem Fletcherbrenner eine Stunde lang zum Glühen erhitzt, wobei man zum Zusammenhalten der Hitze ein Asbest- oder Eisenblechrohr um den Tiegel stellt. Die zusammengesinterte Masse wird mit 120 ccm heissem Wasser gelöst, der Rückstand mit 20 ccm Wasser nachgewaschen, und die Filtrate zur Krystallisation eingedampft. Über Eindampfen und Krystallisieren vgl. S. 3. Ausbeute 26—27 g $KBrO_3$, 90—95 g KBr.

Jedes der Salze für sich darf beim Ansäuern seiner wässerigen Lösung keine Gelbfärbung (Bromabscheidung) geben.

c. Nitrite und Nitrate

Nr. 79. Natriumnitrit aus Natriumnitrat

Natriumnitrat verliert beim Zusammenschmelzen mit Reduktionsmitteln (z. B. Blei) ein Drittel seines Sauerstoffs und geht in Natriumnitrit über. Vgl. die oxydierende Wirkung der Nitratschmelze, z. B. Salpeter-Sodaschmelze der Analyse.

Bei Abwesenheit von Reduktionsmitteln ist Natriumnitrat unzersetzt schmelzbar; dagegen geht, wenn auch unvollkommen, bei **hoher** Temperatur die Dissoziation:

$$NaNO_3 = NaNO_2 + O$$

vor sich. Hieraus ist zu schliessen, dass auch bei mittleren Temperaturen diese Zersetzung statthat, aber in so geringem Grade, dass sie nur mittelbar nachgewiesen werden kann; nämlich wenn Stoffe (Reduktionsmittel) zugegen sind, die das eine Dissoziationsprodukt, den Sauerstoff, binden. Es ist dies ein gutes Beispiel einer nicht elektrolytischen Dissoziation, die trotz ihrer tatsächlichen Geringfügigkeit durch Reagenzien deutlich gemacht werden kann.

Natriumnitrit hat von allen Salzen der salpetrigen Säure die grösste technische Bedeutung. Die Hauptmenge wird in der Industrie der Azofarbstoffe zum Diazotieren verbraucht.

85 g Natriumnitrat (1 Mol) wird in einer eisernen Abdampfschale von etwa 15 cm Durchmesser auf einem Fletcherbrenner eben zum Schmelzen erhitzt und portionsweise unter Durchmischen der Masse mit einer Messerklinge mit 207 g Blei versetzt; die Mischung wird so lange erhitzt, bis alles Blei oxydiert ist, was etwa 1/2 Stunde dauert, und während des Erkaltens mit dem Messer gelockert und zerkleinert. Man laugt das erhaltene Produkt zuerst mit 300 ccm und dann zweimal mit je 100 ccm heissem Wasser aus, wobei man die Auszüge jedesmal von dem Ungelösten durch ein Filter abgiesst. Zur Fällung des als Plumbit in Lösung gegangenen Bleis leitet man einige Minuten Kohlendioxyd ein, filtriert und neutralisiert das Filtrat vorsichtig mit sehr wenig verdünnter Salpetersäure. Man dampft zur Krystallisation stark ein, saugt die Krystalle über einer Glaskugel ab, wäscht sie mit Alkohol und arbeitet die Mutterlauge auf. Ausbeute 40—50 g.

Das Bleioxyd kann mit Kohle (Präparat Nr. 1) wieder in Blei übergeführt werden.

Nr. 80. Kaliumnitrat aus Natriumnitrat (Konversionssalpeter)

Aus einem heissen Gemische von Natriumnitrat und Kaliumchlorid mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Wassermenge scheidet sich Natriumchlorid ab, als das von den vier möglichen Stoffen am schwersten lösliche Salz:

$$NaNO_3 + KCl \rightleftarrows KNO_3 + NaCl.$$

Kühlt man das Filtrat ab, so krystallisiert Kaliumnitrat aus, weil es bei Zimmertemperatur die geringste Löslichkeit besitzt.

	Löslichkeit bei 10°	bei 100°
Kaliumnitrat	21	246
Natriumchlorid	36	40
Kaliumchlorid	31	56
Natriumnitrat	81	180

Die Umsetzung der angewandten Salze erfolgt also ausschliesslich nach Massgabe ihrer Löslichkeit.

Die Methode hat früher zur Gewinnung von Kaliumnitrat für die Pulverindustrie grosse Bedeutung gehabt.

190 g roher, erdiger Chilesalpeter wird in einem leer gewogenen Kolben mit 200 ccm siedendem Wasser gelöst. Zu der kochenden Lö-

sung werden ohne vorherige Filtration nach und nach 150 g fein gepulvertes Kaliumchlorid gegeben; dann wird $^1/_2$ Stunde weiter gekocht, und währenddessen das verdampfte Wasser ersetzt. Der Inhalt des Kolbens betrage zum Schlusse 520—540 g. Dann wird die heisse Masse schnell in eine vorgewärmte Flasche durch einen Büchnerschen Trichter gesaugt, der Rückstand mit einem Probierglase Wasser ausgewaschen und das Filtrat durch Abschrecken zum Krystallisieren gebracht (gestörte Krystallisation, vgl. S. 4); die Mutterlauge gibt eine zweite und eine dritte Krystallfraktion, die schliesslich mit der ersten vereinigt durch gestörte Krystallisationen gereinigt werden, bis sie chlorfrei geworden sind. Ausbeute 60—70% der berechneten.

Nr. 81. Silbernitrat

Die Nitrate der Alkalimetalle erleiden Nitritspaltung, vgl. Nr. 79. Die der anderen Metalle werden in der Hitze in Metalloxyd und Salpetersäureanhydrid, bzw. dessen Spaltungsprodukte zerlegt:

$$Cu(NO_3)_2 = CuO + N_2O_4 + O.$$

Der Eintritt dieser Spaltung liegt bei den verschiedenen Metallen bei sehr verschiedener Temperatur. Silbernitrat lässt sich unzersetzt schmelzen, während bei gleicher Temperatur Nitrate höherwertiger Metalle, z. B. Cuprinitrat, zerfallen; durch Schmelzen eines Gemisches beider und nachfolgendes Auslaugen kann also kupferfreies Silbernitrat erhalten werden.

Bei vorsichtiger Regelung der Temperatur und Wiederholen des Verfahrens können auch Gemische nahe verwandter Nitrate geschieden werden; hierauf beruht die „Nitratmethode“ zur Trennung der seltenen Erdmetalle[1]).

Ein völlig analoges Verhalten zeigen die Sulfate, worauf der Ziervogel-Prozess zur Silbergewinnung aus Kiesen beruht. Beim Rösten bilden sich Sulfate, die sich bei etwas höherer Temperatur mit Ausnahme des Silbersulfats in Oxyd und Schwefeltrioxyd spalten; durch Auslaugen erhält man das Silber in Lösung.

Man löst eine Silbermünze in etwa 30%iger Salpetersäure, verdampft die Lösung — zuletzt auf dem Wasserbade — zur Trockene und erhitzt den Nitratrückstand in einem Porzellantiegel, der auf einem Drahtgestell in einem grösseren Porzellantiegel hängt, so dass der äussere Tiegel allmählich in schwaches Glühen kommt. Nach beendeter Zersetzung laugt man den schwarzen Rückstand mit Wasser aus, engt die Filtrate ein und prüft auf Kupfersalz. Sollte noch etwas Kupfer vorhanden sein, was häufig der Fall ist, so dampft man völlig zur Trockene und erhitzt das Silbernitrat vorsichtig eben bis zum Schmelzen, wobei sich der Rest Kupfernitrat zersetzt, und laugt noch einmal aus.

Die Kupferoxydrückstände dürfen nur sehr wenig Silber enthalten.

---

[1]) J. Bahr, R. Bunsen, Liebigs Ann. **137**, 1 (1866); L. F. Nilson, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **13**, 1432 (1880) u. a.

Nr. 82. Wismutnitrat und basisches Wismutnitrat

(Vorschrift des deutschen Arzeneibuches)

Wismutnitrat krystallisiert aus der Lösung des Metalls in Salpetersäure mit 5 Molekülen Wasser in grossen, farblosen Krystallen. Durch Wasser wird das Salz stark hydrolysiert, und zwar bilden sich, je nach der Temperatur und der Konzentration der Säure, basische Salze wechselnder Zusammensetzung[1]). Bei der folgenden Vorschrift erhält man einen Niederschlag von etwa folgender Zusammensetzung:

$$4 Bi_2O_3 \cdot 3 N_2O_5 \cdot 9 H_2O,$$

der indessen keine einheitliche Verbindung ist.

Man löst 100 g grob gepulvertes Wismut in 500 g Salpetersäure von der Dichte 1·2 in einem Kolben unter Erwärmen auf, saugt die Lösung durch ein gehärtetes Filter und dampft sie in einer Porzellanabdampfschale bis zur beginnenden Krystallisation ein. Die Krystalle werden über einer Glaskugel abgesaugt, mit wenig Salpetersäure von der Dichte 1·2 gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Mutterlauge werde zur Gewinnung weiterer Anteile eingekocht.

Zur Herstellung des obengenannten basischen Salzes wird ein Teil des Wismutnitrats mit dem vierfachen Gewichte kalten Wassers verrieben und die Mischung unter Umrühren in 21 Gewichtsteile siedenden Wassers gegossen. Man lässt absitzen, reinigt durch Dekantieren, Absaugen und Auswaschen und trocknet das Präparat bei einer Temperatur unterhalb 30°, z. B. in geeigneter Höhe über dem Wasserdampftrockenschranke.

d. Manganate und Ferrate

Nr. 83. Kaliumpermanganat nach dem Schmelzverfahren

Beim Schmelzen von Manganverbindungen in oxydierend-alkalischer Schmelze bildet sich Manganat; beim Aufnehmen mit Wasser setzt es sich, namentlich beim Neutralisieren des freien Alkalis, zu Permanganat und Mangandioxyd um:

$$MnO_2 + K_2CO_3 + O = CO_2 + K_2MnO_4$$
$$3 K_2MnO_4 + 2 H_2O = MnO_2 + 4 KOH + 2 KMnO_4.$$

In einem Eisenblechtiegel von 6—8 cm Durchmesser werden 80 g Kaliumhydroxyd mit 40 g Kaliumchlorat auf einem Fletcherbrenner geschmolzen. Nach Auslöschen der Flamme werden 80 g fein gepulverter und gesiebter Braunstein schnell, aber portionsweise, und unter Umrühren mit einem dicken Eisendrahte eingetragen; die Masse schäumt dabei etwas auf. Dann erhitzt man unter Umrühren weiter, bis die

[1]) Die Bildungs- und Stabilitätsbedingungen der basischen Wismutnitrate sind sehr genau auf Grund der Phasenlehre von G. M. Rutten, Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 342 (1902) ermittelt worden. Vgl. A. Findlay, Phasenlehre, Leipzig 1907, 187.

Schmelze trocken geworden ist, und zum Schlusse noch fünf Minuten lang auf dunkele Rotglut.

Die erkaltete Masse wird grob zerkleinert und mit $1^1/_2$ Liter Wasser gekocht, durch das ein kräftiger Kohlendioxydstrom durchgeleitet wird. Wenn sich alles Manganat umgesetzt hat, und ein Tropfen der Masse auf Filtrierpapier einen rein rot gesäumten Braunsteinfleck gibt, lässt man absitzen und saugt die möglichst klar abgegossene Lösung durch einen Büchnertrichter mit Asbestpolster. Das Filtrat wird mit der geringen Menge Waschwasser vereinigt, schnell auf die Hälfte eingekocht, nochmals durch Asbest filtriert und nun bis zur beginnenden Krystallisation eingekocht. Man sammelt die Krystalle auf einer Glaskugel mit Asbestring, vgl. S. 4, und wäscht sie mit wenig kaltem Wasser. Die Mutterlauge gibt eine zweite Krystallfraktion, die mikroskopisch darauf zu prüfen ist, ob sie frei von Kaliumchloridkryställchen ist. Eventuell umkrystallisieren. Ausbeute 50—60 g Reinprodukt.

Nr. 84. Kaliumpermanganat, elektrolytisch

Elektrolysiert man eine Alkalihydroxyd- oder besser Alkalicarbonatlösung mit einer Anode aus metallischem Mangan oder Ferromangan, so bildet sich durch anodische Oxydation Permanganat[1]). Zum Gelingen der Reaktion ist die Einhaltung höherer Temperatur erforderlich, da sonst nur Manganat entsteht. Als Kathode kann man Eisen- oder Nickeldraht, bzw. Blech benutzen. Zur Vermeidung kathodischer Reduktion wird die Kathode durch ein Tondiaphragma umgeben.

In ein Becherglas von 1 Liter Inhalt wird eine Tonzelle (Elementenzelle) von ca. 10 cm Höhe und 4 cm Durchmesser gestellt. Darin befindet sich als Kathode ein Eisendraht, der oben durch eine Klemmschraube mit der Stromzuführung verbunden ist. Als Anode benutzt man ein grösseres Stück nach Goldschmidt gewonnenen Manganmetalls (vgl. Nr. 2), das durch einen dünnen Platindraht an einem Eisendrahte festgewickelt wird; in den Elektrolyten darf lediglich das Mangan eintauchen. Als Elektrolyt dienen ca. 200 ccm einer bei 0° gesättigten Kaliumcarbonatlösung (Löslichkeit: 105 g K_2CO_3 auf 100 g Wasser), die auf Tonzelle und Becherglas so verteilt werden, dass in beiden das Niveau etwa gleich hoch steht. Damit lebhafte Elektrolyse eintritt, wird es wegen des hohen Widerstandes des Tondiaphragmas meist nötig sein, eine mehr als 6 Volt liefernde Stromquelle zu benutzen. Die Temperatur des Bades werde auf 50—60° eingestellt. Während der Elektrolyse ist nur gelegentlich Erwärmen nötig, um die Stromwärme zu unterstützen. Die Permanganatbildung beginnt sogleich nach Einschalten

---

[1]) R. Lorenz, Zeitschr. f. anorg. Chemie 12, 393 (1896).

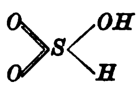
des Stromes: von der Anode sinken rote Schlieren zu Boden. Nach 30 Minuten und dann nach je 20 Minuten entnimmt man zur Bestimmung der Stromausbeute[1]) nach gutem Durchmischen des tief gefärbten, durch braunen Schlamm getrübten Elektrolyten 5—10 ccm mittels Pipette, säuert mit Schwefelsäure an, wobei sich der wesentlich aus Eisenoxyd bestehende Niederschlag fast völlig löst, entfärbt mit überschüssiger $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure und titriert mit $^1/_{10}$-norm. Permanganatlösung zurück. Die erhaltenen Permanganatlösungen sind zu verdünnt, als dass die Gewinnung von festem Salze lohnt. Die Stromausbeute betrug bei 1·5 bis 3 Ampère in einigen Versuchen nach 45 Minuten noch 25 % und sank innerhalb der folgenden Stunde auf etwa 10 %.

Nr. 85. Bariumferrat, $Ba[FeO_4]$

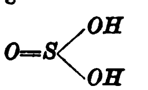
In einem aufrecht eingeklammerten 50—75 ccm-Kölbchen wird ein trockenes Gemisch von 10 g feinem Eisenpulver und 20 g Kaliumnitrat mit dem Brenner erhitzt, bis Reaktion eintritt, und das Eisen unter Aufglühen und Funkensprühen verbrennt. Nach dem Abkühlen wird Kölbchen und Inhalt zerschlagen, die Masse viermal mit je 50 ccm Wasser, am besten Eiswasser, ausgezogen und die Auszüge durch Asbest filtriert. Das tief violettrote Filtrat wird nochmals durch ein neues Asbestpolster gesaugt und sofort mit Bariumchloridlösung gefällt. Nach einigen Stunden saugt man den sehr feinen, tief violetten Bariumferratniederschlag auf gehärtetem Filtrierpapier ab, wäscht ihn mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet ihn bei Zimmertemperatur im Vakuumexsiccator. Ausbeute 1—1·5 g.

e. Schwefelsauerstoffsäuren und ihre Salze

Für die Konstitution[2]) der **schwefligen Säure** sind im Sinne der Valenzlehre folgende zwei Konstitutionsformeln vorgeschlagen worden:



Unsymmetrische Formel



Symmetrische Formel

Über die Berechtigung dieser Formeln vgl. Nr. 155 und 156.

Über die Konstitution der **Schwefelsäure** ist zu bemerken:

[1]) Vgl. dazu die Angaben bei Nr. 14 und 74.

[2]) Konstitutionsformeln der zusammengesetzten, unorganischen Säuren gelten nur mit einer gewissen Reserve: sie charakterisieren ihre Reaktionsfähigkeit nur in einem bestimmten Sinne und geben von mehreren möglichen nur einen bestimmten Zustand der Säuren wieder (vgl. Cyansäure und unterchlorige Säure). Wertvoll sind sie als mnemotechnisches Hilfsmittel.

1. Schwefelsäure enthält zwei Hydroxylradikale: man erhält in glatter Umsetzung Schwefelsäure aus Sulfurylchlorid (vgl. Nr. 149) und Wasser, wobei die Chloratome durch Hydroxylgruppen ersetzt werden:

$$SO_2Cl_2 \rightarrow SO_2(OH)Cl \rightarrow SO_2(OH)_2.$$

2. Die beiden Hydroxylgruppen der Schwefelsäure haften am Schwefel: man kann eine oder beide Hydroxylgruppen der Schwefelsäure durch organische Radikale wie Phenyl, C_6H_5, ersetzen, wobei Phenylsulfosäure, $C_6H_5SO_2OH$, und Diphenylsulfon, $(C_6H_5)_2SO_2$, entstehen. Dieselben Stoffe sind aber auch aus Phenylmercaptan, C_6H_5SH, und Diphenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, in denen das organische Radikal nur direkt am Schwefel stehen kann, durch Oxydation zu erhalten. Hieraus folgt die gleiche Bindung für die Hydroxylgruppen:

$$O_2S{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}.$$

3. Die Bindung der übrigen zwei Sauerstoffatome ist nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Eine gegenseitige Bindung ist bei der grossen Beständigkeit der SO_2-Gruppierung nicht wahrscheinlich, so dass sich schliesslich die Strukturformel:

$$\begin{matrix}O\\O\end{matrix}{\gg}S{<}\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

ergibt.

Durch extramolekularen Austritt von Wasser aus Schwefelsäure ist die Pyroschwefelsäure, $OH \cdot SO_2—O—SO_2 \cdot OH$, entstanden zu denken, die praktisch durch Lösen von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure hergestellt wird. Über die verschiedenen Hydrate des SO_3 vgl. R. Knietsch[1]). Die Pyroschwefelsäure liefert durch Ersatz der beiden Hydroxylgruppen durch zwei Chloratome das wohlbeständige und leicht rein zu erhaltende Pyroschwefelsäurechlorid (vgl. Nr. 150).

Durch extramolekulare Wasserabspaltung zwischen einem Molekül Schwefelsäure und einem Molekül Wasserstoffsuperoxyd entsteht die Carosche Säure, $OH \cdot SO_2 \cdot OOH$.

Die Überschwefelsäure, $H_2S_2O_8$, (vgl. Nr. 94) entsteht durch Zusammenlagerung zweier entladener einwertiger Schwefelsäureanionen, HSO_4, und kann auch durch Kondensation eines Moleküls Schwefelsäure mit Caroscher Säure entstanden gedacht werden, $OH \cdot SO_2—O \cdot O—SO_2 \cdot OH$.

Ebenso wie sich Schwefelsäure durch Addition eines Sauerstoffatoms an schweflige Säure bildet, entsteht durch Addition eines Schwefelatoms die Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$ (vgl. Nr. 90).

Als Polythionsäuren fasst man die Säuren $H_2S_2O_6$ Dithionsäure, $H_2S_3O_6$ Trithionsäure, $H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure, $H_2S_5O_6$ Pentathionsäure, zusammen, die nur in wässeriger Lösung oder als Salze (vgl. Bariumdithionat Nr. 91 und Natriumtetrathionat Nr. 92) bekannt sind. Die drei letzteren gehen durch Schwefelanlagerung, bzw. Schwefelabspaltung leicht ineinander über. Ihre Konstitution ist völlig unklar[2]).

Über die hydroschweflige Säure, $H_2S_2O_4$, vgl. Nr. 93.

---

[1]) R. Knietsch, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 34, 4100 (1901). Man beachte besonders die Kurve.

[2]) D. Mendelejeff, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 3, 871 (1870). H. Debus, Liebigs Ann. 244, 76, 181 (1888). H. Hertlein, Zeitschr. f. physik. Chemie 19, 287 (1896).

Nr. 86. Schwefelsäure aus Pyrit nach dem Bleikammerverfahren[1])

Eine weithalsige, etwa $^1/_2$ Liter fassende Flasche wird mit einem Korke verschlossen, der drei Durchbohrungen besitzt. Wie Fig. 19 angibt, wird durch die eine Bohrung das nach unten gebogene Destillierrohr eines Fraktionierkölbchens von etwa 50 ccm Inhalt eingeführt; durch den mit einem Korke verschlossenen Hals des Fraktionierkolbens führt ein beiderseits offenes, unten zugespitztes Glasrohr bis auf seinen Boden. Durch die zweite Bohrung des Flaschenkorkes führt ein rechtwinklig gebogenes Rohr bis etwa in die Mitte, an das anderseits ein 20 cm

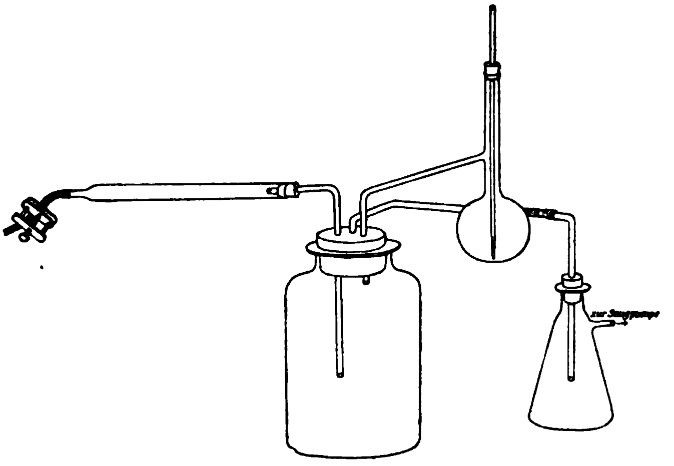


Fig. 19. Schwefelsäure nach dem Bleikammerverfahren

langes, am Ende ausgezogenes und mit Gummischlauch und Schraubenquetschhahn verschliessbares Verbrennungsrohr angesetzt ist. Von der dritten Bohrung führt ein Glasrohr in eine halb mit Wasser gefüllte Waschflasche (Blasenzähler), die an die Saugpumpe angeschlossen ist. Der Fraktionierkolben wird mit 10 ccm konzentrierter Salpetersäure, das Verbrennungsrohr mit 10 g Pyritpulver beschickt. Man beginnt den Versuch damit, dass man den Pyrit mit einem Breitbrenner erhitzt und gleichzeitig bei geöffnetem Quetschhahne einen Luftstrom durch den Apparat saugt. Dann erwärmt man die Salpetersäure und schraubt den Quetschhahn so weit zu, dass auch Luftblasen durch die Salpetersäure streichen. Man reguliert während der Folgezeit den Quetschhahn so, dass in der, die Bleikammer darstellenden Flasche stets rote Dämpfe vorhanden sind. Wenn man mit der Salpetersäurezufuhr nachlässt,

[1]) Nach Alexander Smith, Prakt. Übungen zur Einführung in die Chemie. Deutsch von F. Haber und M. Stoecker, Karlsruhe 1904, S. 89.

überkleiden sich in kurzer Zeit die Wände der Flasche mit farblosen Krystallen von Nitrosylschwefelsäure (vgl. Nr. 152)[1]).

Wenn der Pyrit verbraucht ist, nimmt man den Apparat auseinander und spült die Flasche mit einigen Kubikzentimetern Wasser aus. Man prüfe qualitativ und stelle titrimetrisch die Ausbeute fest.

Nr. 87. Reduktion von Bariumsulfat und Darstellung von Bariumnitrat[2])

47 g feingepulverter Schwerspat werden mit 12 g feinem, durch Drahtnetz gesiebten Holzkohlepulver innig gemischt und unter einer dünnen Decke von Holzkohlepulver in einem $^2/_3$ bis $^3/_4$ davon gefüllten, mit Deckel verschlossenen Tontiegel im Kohleofen zwei Stunden auf Rotglut erhitzt. Nach dem Erkalten wird der rötlichgraue, poröse Inhalt zerstossen und nach und nach in 600 g einer 25 g HNO_3 enthaltenden Salpetersäure-Wassermischung eingetragen. Die Lösung wird aufgekocht, filtriert und zur Krystallisation eingedampft. Absaugen der Krystalle auf einer Glaskugel; Waschen mit etwas kaltem Wasser; Trocknen in einer Schale an der Luft bei mässiger Temperatur (auf dem Wasserdampftrockenschranke). Die Mutterlauge ist mehrfach einzudampfen und zur Krystallisation zu bringen. Ausbeute 45—50 g $Ba(NO_3)_2$.

Nr. 88. Antimonsulfat, $Sb_2(SO_4)_3$

Antimonsulfat ist ein Beispiel für ein äusserst leicht hydrolysierbares Sulfat. Trotzdem es aus konzentrierter Schwefelsäure leicht krystallisiert erhalten werden kann, kann man es doch ohne einen besonderen Kunstgriff nicht rein gewinnen, da das anhaftende Lösungsmittel weder durch Absaugen, noch durch Verdampfen zu entfernen ist: man wäscht mit wasserfreier Essigsäure aus, die weder auf Schwefelsäure, noch auf Antimonsulfat wesentlich einwirkt, und die sich ihrerseits leicht entfernen lässt.

10 g fein gepulvertes Antimon (von Nr. 7 oder 10) wird in einigen Portionen in 100 ccm konzentrierte, heisse Schwefelsäure eingetragen; die Mischung wird in einem Becherglase so lange fast zum Kochen erhitzt, bis sich alles Antimon gelöst hat. Beim Abkühlen krystallisiert das Antimonsulfat in schönen, langen, farblosen, glänzenden Nadeln aus. Man lässt völlig erkalten, verdünnt mit 80 ccm wasserfreier Essigsäure,

---

[1]) Über die Bedeutung dieser „Bleikammerkrystalle“ für die Lungesche Theorie des Bleikammerprozesses vgl. Ost, Lehrbuch der technischen Chemie. 4. Aufl. 55 (1900).

[2]) Vgl. Caroli Guil. Scheele, Opuscula chemica et physica. Latine vertit G. H. Schaefer, Lipsiae 1788/1789, II, 262.

lässt wieder ganz erkalten und saugt die Masse auf einem gehärteten Filter ab; man wäscht die Krystalle schnell mit wasserfreier Essigsäure und dann mit Äther nach, saugt trocken und lässt sie ein bis zwei Tage im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure stehen. Ausbeute 13 g.

Eine Probe des Salzes mit Wasser übergossen, zerfällt durch Hydrolyse; im abgegossenen Wasser lässt sich Schwefelsäure nachweisen.

Zur quantitativen Analyse löst man eine gewogene Probe in wenig konzentrierter Salzsäure, versetzt mit Weinsäurelösung, verdünnt mit Wasser und fällt mit Bariumchlorid. Aus einer zweiten, gleich bereiteten Lösung fällt man das Antimon mit Schwefelwasserstoff und wägt es im Goochtiegel als Sb_2S_3 nach dem Trocknen im Kohlendioxydstrome bei 280° (Nickelbecher als Luftbad).

Nr. 89. Alaun aus Kaolin

Kaliumaluminiumsulfat, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$, zeichnet sich vor sämtlichen übrigen Aluminiumsalzen durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit aus und kann deshalb durch Umkrystallisieren leicht gereinigt werden. Aus diesem Grunde ist es lange Zeit das wichtigste Salz des Aluminiums gewesen, trotzdem es davon nur 5·71 % enthält. Neuerdings wird statt seiner vielfach Aluminiumsulfat benutzt, das aus dem jetzt aus Beauxit leicht rein darzustellenden Aluminiumoxydhydrate und Schwefelsäure durch geeignete Neutralisation bereitet wird.

50 g Kaolinpulver (z. B. von der Königl. Porzellanmanufaktur, Berlin) werden mit 75 g wasserfreier Schwefelsäure in einer Abdampfschale zum dicken Brei verrieben, und die Mischung auf einem Baboschen Heiztrichter 2½ Stunde zuerst gelinde, dann stärker erhitzt, bis weisse Dämpfe aufsteigen. Die erkaltete Masse wird fein zerrieben und einmal mit 300 ccm, dreimal mit je 100 ccm heissem Wasser unter Dekantieren ausgezogen; eine Probe des letzten Filtrats darf mit Ammoniak kein Aluminium mehr anzeigen. In den vereinigten Filtraten werden 28 g Kaliumsulfat (d. h. 15 % weniger als berechnet) gelöst, und die Lösung in üblicher Weise zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystallfraktionen werden gemeinsam umkrystallisiert. Ausbeute etwa 150 g.

Nr. 90. Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$

Eine Lösung von 126 g krystallisiertem Natriumsulfit, $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$, in 250 g Wasser wird in einem Kolben mit 16 g fein gepulvertem Stangenschwefel (nicht Schwefelblumen) gekocht, bis nach etwa zwei Stunden der Schwefel gelöst ist. Man filtriert die Lösung, dampft stark ein, lässt krystallisieren und verarbeitet die Mutterlaugen auf den Rest. Ausbeute fast quantitativ.

Die Bildungsreaktion: $Na_2SO_3 + S \rightleftarrows Na_2S_2O_3$ ist umkehrbar. 2—3 g Natriumthiosulfat werden mit etwa 5 g Kupferpulver in einem Probierglase erhitzt, so dass das Thiosulfat in seinem Krystallwasser schmilzt, und dieses zum Teil fortkocht; das Kupferpulver färbt sich dabei schwarz (Kupfersulfid), und der wässerige Auszug gibt mit Calciumchloridlösung eine Fällung von Calciumsulfit; Calciumthiosulfat ist leicht löslich[1]).

Nr. 91. Bariumdithionat, $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$

Ein Gemisch von 50 g fein gepulvertem und gesiebtem Braunstein und 250 ccm Wasser wird unter Abkühlen mit kaltem Wasser mit Schwefeldioxyd (aus 160 ccm käuflicher Sulfitlauge und Schwefelsäure vgl. S. 66 Anm.) gesättigt, bis fast alles schwarze Manganoxyd verbraucht ist. Dauer ca. zwei Stunden.

Aus dem auf $1^1/_2$ l verdünnten Reaktionsprodukte wird das Mangan in der Kochhitze mit einer Lösung von etwa 200 g krystallisiertem Bariumhydroxyd niedergeschlagen und das manganfreie [Probe mit $(NH_4)_2S$ prüfen!] Filtrat kochend mit Kohlendioxyd gefällt, filtriert, auf die Hälfte eingekocht, nochmals filtriert und zur Krystallisation gebracht. Absaugen über Glaskugel und Aufarbeiten der Muttlerlauge. Ausbeute etwa 120 g.

Ein Probe des Salzes löst sich klar in Wasser und verändert sich auch nicht auf Zusatz von wenig Salpetersäure. Durch Aufkochen mit Salpetersäure wird es unter Entwicklung von Stickoxyden zu Sulfat oxydiert.

Nr. 92. Natriumtetrathionat, $Na_2S_4O_6 \cdot 2H_2O$[2])

50 g Natriumthiosulfat werden mit 26 g Jod und 5 g Wasser in einer Reibschale zu einem völlig homogenen, hellbräunlichgelben Brei verrieben. Nach kurzer Zeit wird der Brei mit 50 ccm Alkohol in einen Erlenmeyerkolben gespült, wobei man einen Teil des Alkohols zum Nachspülen zurückbehält. Nach etwa drei Stunden wird das ausgefällte Natriumtetrathionat abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, bis eine Probe des abfiltrierten Alkohols jodidfrei ist.

Das Rohprodukt wird in 20—25 g lauwarmem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung durch mehrfache Zugabe von je 10 g Alkohol, im ganzen etwa 50 g, zur Krystallabscheidung gebracht. Nach etwa zehn Stunden, währenddessen die Mischung zum Fernhalten von Luft in einem Erlenmeyerkolben oder einem Vakuumexsiccator gestanden hat, werden

[1]) V. Merz, W. Weith, Zeitschr. f. Chemie 12, 241 (1869).

[2]) N. von Klobukow, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 18, 1871 (1885).

die Krystalle abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Schwefelsäureexsiccator getrocknet. Derbe, farblose Krystallaggregate. Ausbeute etwa 20 g.

Reaktionen: Eine kalt bereitete Lösung gibt mit Cuprisulfatlösung auch beim Kochen keine Fällung; mit Mercuronitratlösung einen gelben Niederschlag, der beim Aufkochen schwarz wird; mit Mercurichloridlösung langsam eine gelbe, flockige Abscheidung. Man prüfe das abweichende Verhalten von Natriumthiosulfat und Natriumsulfit.

Analyse: Zur Analyse bestimme man das Krystallwasser mit 0·7 bis 1 g Substanz im Wasserdampftrockenschranke; zur Schwefelbestimmung löse man 0·3 bis 0·4 g in Wasser, oxydiere mit Brom und fälle mit Bariumchlorid. In der Literatur findet sich der Wassergehalt des so bereiteten Präparates abweichend angegeben.

Nr. 93. Hydroschweflige Säure

In wässeriger Schwefligsäurelösung löst sich Zink ohne Entwicklung von Wasserstoff zu einer gelben Lösung von grossem Reduktionsvermögen auf [1]). Durch Untersuchung der Lösungen und später durch Darstellung des festen Natriumsalzes [2]) ergab sich die Formel der zugrunde liegenden, selbst nicht zu isolierenden freien Säure $H_2S_2O_4$.

Über die unsymmetrische Konstitution der hydroschwefligen Säure vergleiche man die Literatur [3]).

Der für die Salze der hydroschwefligen Säure eingeführte Name „Hydrosulfite“ gibt zu Verwechslung mit den saueren Salzen der schwefligen Säure Anlass.

Von zwei Proben derselben Lösung von schwefliger Säure werde die eine kurze Zeit mit einem Zinkstabe in Berührung gelassen. Man vergleiche das Reduktionsvermögen beider Lösungen gegenüber verdünnter Indigolösung.

Nr. 94. Kaliumpersulfat, elektrolytisch [4])

In konzentrierten Lösungen von Sulfaten überwiegt die partielle Dissoziation:

$$K_2SO_4 \rightleftarrows K^{\cdot} + KSO_4'.$$

Bei der Elektrolyse entladen und verbinden sich, besonders bei hoher Stromdichte, die entstandenen Reste KSO_4 zu $K_2S_2O_8$.

In ein grösseres, mit Eiswasser gefülltes Becherglas stellt man einen Zylinder oder ein kleines Becherglas von ca. 14 cm Höhe und 6 cm

---

[1]) C. F. Schoenbein, 1852; Journ. f. prakt. Chemie **61**, 203 (1854). Vgl. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **9**, 340 (1876). P. Schützenberger, Compt. rend. **69**, 196 (1869).

[2]) A. Bernthsen, M. Bazlen, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 126 (1900).

[3]) A. Binz, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3549 (1904). K. Reinking, E. Dehnel, H. Labhardt, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1074 (1905). E. Fromm, José de Seixas Palma, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3317 (1906).

[4]) Nach K. Elbs, Zeitschr. f. Elektroch. **2**, 162 (1895); Übungsbeispiele S. 139.

Weite und hängt in dies an einem Drahtdreiecke ein beiderseits offenes Glasrohr von 11 cm Länge und etwa 2·7 cm Weite (abgesprengtes Probierglas). Als Kathode dient eine Schleife aus Platindraht, die möglichst an der Oberfläche der Elektrolyten sich um das abgesprengte Probierglas herumlegt; als Anode ein in ein Glasrohr eingeschmolzener Platindraht, der 1·5—2 cm aus dem Glasrohre herausragt und durch das Probierglas bis auf den Boden des Becherglases reicht (vgl. Fig. 20).

Man füllt den kleinen Apparat zur Hälfte mit einer gesättigten Auflösung von Kaliumhydrosulfat. Die Stromdichte an der Anode betrage 100 Ampère auf 100 qcm. Man messe das herausragende Ende des Platindrahtes und berechne die Oberfläche als die eines Zylinders. Die Stromstärke wird bei mässig starken Platindrähten weniger als ein Ampère betragen. Die Temperatur des Elektrolyten soll niedriger als 15° sein und ist leicht auf 6—8° zu halten. Wenige Minuten nach Einschaltung des Stromes scheiden sich Krystalle des schwer löslichen Persulfats ab. Man setze die Elektrolyse einmal 40 Minuten, ein anderes Mal ein Stunde lang fort, sauge das ausgeschiedene Salz auf einem gehärteten Filter ab und wasche es mit Alkohol und Äther. Man wäge nach dem Trocknen im Exsiccator die Ausbeute und analysiere möglichst bald das erhaltene Salz: 0·3 g werden in einem Becherglase mit 10 ccm einer mit Schwefelsäure angesäuerten, etwa $^1/_{10}$-norm. Lösung von Ferroammoniumsulfat[1]) und 200 ccm heissem Wasser in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen titriere man das nicht oxydierte Ferrosalz mit $^1/_{10}$-norm. Permanganat zurück.

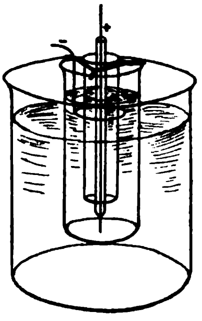


Fig. 20.
Elektrolyt. Darstellung von Kaliumpersulfat

In der geschilderten Weise wurden in 40, bzw 60 Minuten 1·25—1·65 g 92—95 $^0/_0$iges Präparat bei einer Stromausbeute von 41—43 $^0/_0$ gewonnen.

Qualitativ prüft man die oxydierende Wirkung des Salzes durch Erwärmen seiner mit etwas Alkali versetzten Lösung mit Mangan- oder Bleisalzlösung.

f. Carbonate

Nr. 95. Natriumcarbonat (Ammoniaksodaprozess)

Aus einer Lösung, die $Na^{\cdot}$-, Cl'-, $NH_4^{\cdot}$- und HCO_3'-Ionen enthält, scheidet sich Natriumhydrocarbonat, $NaHCO_3$, als das am schwersten lösliche Salz ab (vgl. Konversionssalpeter, Nr. 80). Beim Glühen verliert es Kohlensäure und geht in das Monocarbonat, Na_2CO_3, über. Dies von Solvay in die Technik eingeführte Ver-

1) 40 g Mohrsches Salz, 30 g konz. Schwefelsäure auf 1 Liter verdünnt und mit $^1/_{10}$-norm. Permanganat verglichen.

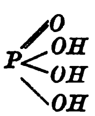
fahren liefert zurzeit die Hauptmenge Soda. Über das Technische vgl. Ost, Lehrbuch der technischen Chemie 4. Aufl. 595. (1900). Über die theoretische Behandlung auf Grund der Phasenregel vgl. Bodländer und P. P. Fedotieff [1]).

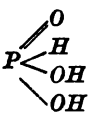
60 g zerriebenes Natriumchlorid wird mit 180 g 10%iger Ammoniaklösung so lange in Berührung gelassen, bis sich fast alles gelöst hat. Das Filtrat wird bei Zimmertemperatur in einem geschlossenen Einleitungskolben mit vorher durch Wasser gewaschenem Kohlendioxyd gesättigt. Dauer etwa 24 Stunden. Das ausgeschiedene Natriumhydrocarbonat wird abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und in einer Porzellanschale auf einem Fletcherbrenner geglüht, bis die aufsteigenden Gase kohlendioxydfrei sind. Das so gewonnene rohe Natriumcarbonat wird aus der etwa fünffachen Gewichtsmenge Wasser krystallisiert, und die Krystalle mit wenig Wasser gewaschen. Die Mutterlauge wird mehrfach zur Gewinnung weiterer Krystalle eingeengt. Umkrystallisieren. Ausbeute etwa 40 g.

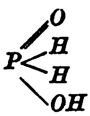
Die Lösung von Natriumcarbonat darf nach Ansäuern mit Salpetersäure durch Zusatz von Silbernitrat höchstens ganz schwach getrübt werden.

g. Phosphorsäuren [2])

Für die Orthophosphorsäure, H_3PO_4, die phosphorige Säure, H_3PO_3, und die unterphosphorige Säure, H_3PO_2 gelangt man zu Konstitutionsformeln, wenn man berücksichtigt, dass die erste dreibasisch, die zweite zweibasisch und die dritte einbasisch reagiert, und wenn man die indessen keineswegs bewiesene Annahme macht, dass alle Hydroxylwasserstoffatome, und nur diese, bei der Salzbildung durch Metalle ersetzt werden. Danach ergibt sich:


Orthophosphorsäure


Phosphorige Säure


Unterphosphorige Säure

Die reduzierende Wirkung der beiden letzten Säuren würde demnach in einer Aufnahme von Sauerstoff bestehen, der sich zwischen das Phosphoratom und die Wasserstoffatome einschiebt.

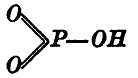
Macht man die Annahme über die Ersetzbarkeit aller Hydroxylwasserstoffatome nicht, so kommen für die phosphorige und unterphosphorige Säure die Formeln $P(OH)_3$ und $HP(OH)_2$, die sich vom dreiwertigen Phosphor ableiten, in Frage. Möglicherweise haben, wie bei der schwefligen Säure, beide Formelarten gewisse Berechtigung (vgl. S. 117 und Nr. 155 und 156).

Durch intramolekulare oder extramolekulare Wasserabspaltung aus der Orthophosphorsäure gelangt man zur Metaphosphorsäure und Pyrophosphorsäure:

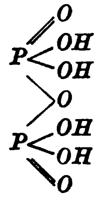
---

[1]) G. Bodländer, P. Breull, Zeitschr. f. angew. Chemie 14, 381, 405 (1901). P. P. Fedotieff, Zeitschr. f. physik. Chemie 49, 162 (1904).

[2]) Vgl. Anmerk. 2 zu S. 117.



Metaphosphorsäure



Pyrophosphorsäure

Die Unterphosphorsäure, H_2PO_3, die früher $H_4P_2O_6$ geschrieben wurde, hat, wie kürzlich gezeigt wurde[1]), die einfache Molekulargrösse und leitet sich vermutlich von einem vierwertigen Phosphor ab.

Nr. 96. Unterphosphorigsaures Barium, $Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$

Unterphosphorigsaure Salze[2]) entstehen bei der Einwirkung von Phosphor auf warme, wässerige Lösungen starker Basen:

$$4P + 3KOH + 3H_2O = 3KH_2PO_2 + PH_3 .$$

Wenn man Bariumhydroxyd wählt, so lässt sich nach Ausfällen des überschüssigen Hydroxyds mit Kohlensäure und Eindampfen des Filtrats das Bariumsalz in Krystallen gewinnen. Hypophosphite sind starke Reduktionsmittel.

Eine Lösung von 120 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 1200 ccm Wasser wird mit 30 g gelbem Phosphor (Vorsicht!) in einem Rundkolben auf einem Baboschen Siedetrichter erhitzt, bis nach etwa vier Stunden fast aller Phosphor verschwunden ist; dabei entweicht reichlich Phosphorwasserstoff (Abzug! Schwefelwasserstoffraum!). Man filtriert die Lösung durch ein Faltenfilter in eine grosse Porzellanschale, erhitzt und leitet Kohlendioxyd ein, bis der Bariumhydroxydüberschuss ausgefällt ist. Man filtriert, wäscht den Rückstand mit siedendem Wasser aus und engt die Filtrate auf die Hälfte ein. Nach nochmaligem Filtrieren dampft man weiter — zuletzt in einem Becherglase — ein, bis Krystallabscheidung beginnt, und lässt nach Zusatz von etwas Alkohol krystallisieren. Absaugen der Krystalle über Glaskugel. Die zuerst und weiter aus der Mutterlauge erhaltenen Rohprodukte werden vereinigt aus Wasser umkrystallisiert. Farblose Blättchen. Ausbeute 40—60 g.

Reaktionen: 1. Eine Probe werde mit etwas konzentrierter Schwefelsäure bis zum Aufkochen erhitzt: es entweicht viel Schwefeldioxyd, und Schwefel destilliert in den kalten Teil des Probierglases.

2. Sehr verdünnte Goldchloridlösung [$H(AuCl_4)$] gibt auf Zusatz von Hypophosphit bei schwachem Erwärmen eine blauviolette Färbung (vgl. Nr. 25) und später eine violettrote Fällung von Gold.

[1]) A. Rosenheim, W. Stadler, F. Jacobsohn, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 39, 2837 (1906).

[2]) P. L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 2, 141 (1816).

3. Silbernitrat gibt bei Zimmertemperatur langsam, schneller bei schwachem Erwärmen eine dunkelbraune Abscheidung von Silber; Mercurosalzlösung gibt eine Abscheidung von Quecksilber.

4. Wird eine trockene Probe von Bariumhypophosphit im Probierglase erhitzt, so färbt sie sich unter Abgabe von Wasser und weiterer Zersetzung rot: Phosphor destilliert ab, und Phosphorwasserstoff entweicht.

Anschlusspräparat: Kupferwasserstoff Nr. 33.

Thiosäuren und ihre Salze

Nr. 97. Kaliumtrithiocarbonatlösung (Nickelreagens)

Man sättigt die Hälfte von 50 ccm 5%iger Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und vermischt sie mit der andern Hälfte. Diese Lösung von Kaliumsulfid schüttelt man mit 2 ccm Schwefelkohlenstoff tüchtig durch und filtriert nach etwa fünf Minuten durch ein feuchtes Filter. Die hell orangerote Lösung enthält K_2CS_3 und ist ein höchst empfindliches Reagens auf Nickel: mit ammoniakalischen stärkeren Nickelsalzlösungen gibt sie einen braunschwarzen Niederschlag, mit verdünnten eine dunkele Braunfärbung.

Man stelle die Empfindlichkeit der Probe fest, indem man von 1—2 ccm einer 0·0002-norm. Nickellösung ausgeht und sie, wenn deutliche Reaktion eintritt, auf das Zehnfache verdünnt, wiederum prüft und in geeigneter Weise fortfährt, bis die Grenze der Empfindlichkeit gefunden ist.

Um zu prüfen, wie weit Kobalt die Reaktion stört, untersuche man Lösungen, die auf 1 Atom Nickel, 1, 2, 10, 50 und mehr Atome Kobalt enthalten.

Nr. 98. Bariumtrithiocarbonat

Eine Lösung von 16 g krystallisiertem Bariumhydroxyd in 50 ccm warmem Wasser wird im geschlossenen Kolben mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die Bariumhydrosulfidlösung wird mit einer warm bereiteten Lösung von ebensoviel Bariumhydroxyd in 50 ccm Wasser gemischt. Schüttelt man mit 8 g Schwefelkohlenstoff, so fällt Bariumtrithiocarbonat als gelbes Krystallpulver aus. Der abgesaugte Niederschlag wird zuerst mit wenig Wasser, dann mit halbverdünntem Alkohol, zuletzt mit reinem Alkohol gewaschen und bei mässiger Wärme (über dem Wasserdampftrockenschranke) getrocknet. Aus dem Filtrate fällt beim Zufliessen des Waschalkohols noch mehr Bariumtrithiocarbonat aus. Ausbeute 12—15 g.

Nr. 99. Natriumthioantimonat, $Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$

Natriumthioantimonat, „Schlippesches Salz", entsteht durch Vereinigung von Antimonsulfid, Natriumsulfid und Schwefel; entweder im Schmelzflusse [Schlippe[1])] oder in Lösung [Mitscherlich[2])]. Nach Schlippe wird Natriumsulfid durch Reduktion von Natriumsulfat mit Kohle bei Glühhitze erhalten und gleichzeitig in derselben Schmelze mit Antimonsulfid verbunden.

Beim Umkrystallisieren muss man zur Zurückdrängung der Hydrolyse etwas Natriumhydroxyd zufügen, da die sonst frei werdende Thioantimonsäure sich in Schwefelwasserstoff und Antimonsulfid spaltet.

Natriumthioantimonat ist das Ausgangsmaterial für das offizinelle Antimonpentasulfid.

I. Man füllt ein inniges Gemisch von 36 g Grauspiessglanzpulver (34 g = $^1/_{10}$ Mol), 43 g wasserfreiem Natriumsulfat und 16 g gesiebtem Holzkohlepulver in einen Tontiegel, der durch das Gemisch zur Hälfte gefüllt werde, überschichtet mit etwas Kohlepulver und erhitzt im Kohleofen bis zum ruhigen Schmelzen und dann noch zehn Minuten länger. Die Schmelze wird auf ein Eisenblech gegossen, nach dem Erkalten gepulvert und eine halbe Stunde lang mit 7 g Schwefelblumen und 300 g Wasser gekocht. Das Filtrat wird in einer Porzellanschale unter Zusatz von wenig Natronlauge zur Krystallisation eingedampft. Die Krystalle werden über einer Glaskugel abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen, und die Mutterlaugen aufgearbeitet. Man krystallisiert die vereinigten Portionen aus schwach alkalischem Wasser um und trocknet das reine Produkt im Vakuumexsiccator über Kalk, auf den einige Tropfen Ammoniumsulfidlösung gegossen sind. Hellgelbliche, wohl ausgebildete Krystalle. Ausbeute 40—50 g.

II. 26 g Kalk werden mit heissem Wasser gelöscht, mit 80 ccm Wasser zu einem Brei verrieben und mit einer Lösung von 70 g krystallisiertem Natriumcarbonat in 250 ccm Wasser gemischt. Die Mischung wird einige Minuten in einer Eisenschale gekocht, mit 36 g Grauspiessglanzpulver und 7 g Schwefelpulver versetzt und unter zeitweiligem Ersatze des verdampften Wassers weitergekocht, bis die graue Farbe des Antimonsulfids verschwunden ist. Dann koliert man durch Leinwand, kocht den Rückstand mit 100—150 ccm Wasser aus und bringt die vereinigten, klaren Filtrate zur Krystallisation. Umkrystallisieren usw. vgl. oben. Ausbeute 60 g[3]).

---

1) C. F. von Schlippe, Schweiggers Journ. f. Chemie u. Physik **33**, 320 (1821).

2) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. **49**, 413 (1840).

3) Die Ausbeute entspricht etwa der Reaktionsgleichung von Mitscherlich:
$$8\,Sb_2S_3 + 16\,S + 18\,Na_2CO_3 + 3\,H_2O = 10\,Na_3SbS_4 + 3\,H_2Na_2Sb_2O_7 + 18\,CO_2\,.$$
Graham, Otto, Lehrb. d. anorg. Chemie. 5. Aufl. Bd. III, 1285.

Nr. 100. Kaliumferrisulfid, $K[FeS_2]$[1])

Ein inniges Gemisch von 30 g Eisenpulver, 180 g Schwefelblumen, 150 g Kaliumcarbonat und 30 g wasserfreiem Natriumcarbonat werden in einem Tontiegel im Kohleofen zum Flusse geschmolzen, was etwa eine Stunde in Anspruch nimmt. Man lässt die Schmelze im geschlossenen Ofen langsam erkalten, zerschlägt den Tiegel und digeriert die Stücke der Schmelze in einer Abdampfschale mit warmem Wasser, bis sie völlig zerfallen sind. Man ersetzt die entstehende grüne Lösung von Zeit zu Zeit durch frisches Wasser, bis sich nichts mehr löst, und reine, glänzende, dunkele Nadeln zurückbleiben. Man wäscht mit Wasser und Alkohol und trocknet im Trockenschranke. Ausbeute etwa 70 g. Kontrolle der Zusammensetzung durch quantitative Analyse.

Nr. 101. Ammoniumkupfertetrasulfid, $NH_4[CuS_4]$[2])

Aus der Analyse ist bekannt, dass Kupfersulfid sich in Ammoniumpolysulfid- oder Natriumpolysulfidlösungen merklich löst. Es bilden sich dabei Alkalisalze von Kupferschwefelwasserstoffsäuren, von denen das vorliegende am besten untersucht ist.

Man leitet zunächst in eine Mischung von 200 ccm konzentrierter Ammoniaklösung und 50 ccm Wasser im geschlossenen Kolben unter Kühlung mit Wasser Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung. Die Hälfte der Lösung wird dann mit feingepulvertem Schwefel (etwa 60 g) bei 40^0 gesättigt, filtriert und mit der andern Hälfte vereinigt.

Man fügt zu dieser Lösung unter Umschwenken eine Lösung von 20 g Kupfervitriol in 200 ccm Wasser, bis eben ein bleibender Niederschlag von Kupfersulfid entsteht, filtriert diesen sofort durch ein grosses, bereit gehaltenes Faltenfilter ab und bringt das Filtrat in einen Erlenmeyerkolben, der davon fast ganz gefüllt werde. Beim Stehen — zweckmässig im Eisschranke — scheiden sich schöne, glänzend rote Prismen ab, die man am nächsten Tage absaugt, mit Wasser und dann mit Alkohol wäscht und im Vakuumexsiccator über Kalk scharf trocknet. Die Mutterlauge ohne die Waschflüssigkeit gibt auf Zusatz von Kupfervitriollösung noch eine zweite Fällung. Gesamtausbeute etwa 25 g.

Eine Probe des Salzes löst sich glatt in wenig 2-norm. Natronlauge, woraus auf komplexe Bindung des Kupfers zu schliessen ist; erst nach einiger Zeit scheidet sich langsam Kupfersulfid ab. Durch den Geruch

---

[1]) R. Schneider, Pogg. Ann. **136**, 460 (1869).

[2]) H. Biltz und P. Herms, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 977 (1907). Ebenda die ausgedehnte Literatur.

oder mit Nesslerschem Reagens gibt sich in dieser Lösung Ammoniak sofort zu erkennen. Konzentrierte Kalilauge fällt aus der frischen Lösung rotes Kaliumkupfertetrasulfid; konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure wirken auf das trockene Salz langsam, konzentrierte Schwefelsäure gar nicht ein.

Halogenosäuren und ihre Salze. — Komplexe Cyanverbindungen

Unter den durch Vereinigung zweier einfacher Stoffe entstandenen komplexen Verbindungen beansprucht der Fall eine besondere Behandlung, dass die beiden einfachen Stoffe Halogen- und Cyanverbindungen sind. Erstens deswegen, weil die Zahl der hierhergehörigen Verbindungen sehr gross ist, und sie zum Teil erhebliche praktische Bedeutung haben; und dann, weil ihre Klassifizierung und ihre Deutung auf Grund der älteren Valenztheorie seit langem „viele Chemiker in Verlegenheit setzte" [Kekulé[1])].

Zur Diagnose auf komplexe Halogenverbindungen und ihre Verwandten bedient man sich zunächst rein chemisch der Prüfung der Reaktionsfähigkeit ihrer Bestandteile. Treten bei diesen Doppelverbindungen an Stelle typischer Reaktionen der Einzelsalze neue spezifische Reaktionen auf, so hat man auf komplexen Bau des Stoffes zu schliessen, wie dies von der Analyse her besonders an den Cyanverbindungen des Eisens bekannt ist.

Ferner kann man sich — und damit begann die Konstitutionsaufklärung dieser Stoffe — elektrochemisch von der Existenz komplexer metallhaltiger Ionen in wässeriger Lösung überzeugen. Das Metall wandert als Bestandteil des Anions bei der Elektrolyse an den positiven Pol und reichert sich dort an. Es findet also hierbei in bezug auf das Metall eine gegenüber der Elektrolyse einfacher Metallsalze anomale Konzentrationsverschiebung statt, aus der Hittorf[2]) in den Jahren 1853 bis 1859 auf die Existenz der komplexen Ionen in Lösung schloss. Schon früher war gelegentlich von Porett[3]) auf die Analogie des Kaliumferrocyanids mit den Salzen der Sauerstoffsäuren hingewiesen worden.

Schliesslich können sämtliche Methoden zur Bestimmung von Ionenkonzentrationen [Gefrierpunktsmessungen[4]); Messungen elektromotorischer Kräfte] Aufschluss über die mehr oder weniger komplexe Natur gelöster Doppelverbindungen geben und somit nicht nur die extremen Fälle klarlegen, bei denen entweder nur Zerfall in ein einfaches Kation und ein komplexes Anion eintritt oder völlige Dissoziation in die Einzelionen, sondern auch bei den Übergangsgliedern entscheiden, in welchem Masse beide Arten von Dissoziation bei dem gelösten Stoffe obwalten.

In wie weit die Natur der Verbindung, und zwar sowohl die Natur der Komplexbildner, wie die der ausserhalb des Komplexes stehenden Elemente die erste

[1]) A. Kekulé, Zeitschr. f. Chemie 7, 691 (1864).

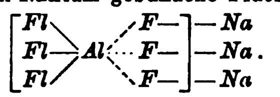
[2]) Ostwalds Klassiker Nr. 21 u. 23. — Vgl. ferner z. B. Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie, Leipzig. Ein sehr anschaulicher Vergleich findet sich bei W. Ramsay, Moderne Chemie. Halle 1905. S. 46.

[3]) Porett, Philosophical Transactions 1814, S. 527. — Schweigg. Journ. f. Chemie u. Physik 17, 258 (1816).

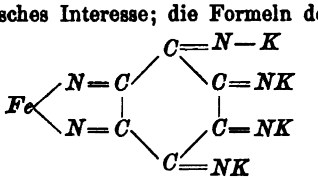
[4]) Vgl. z. B. Wl. Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chemie 6, 97 (1890).

oder die zweite Spaltung begünstigt, lässt sich schon jetzt in grossen Zügen übersehen. Die Komplexbildung scheint danach gefördert zu werden durch Gleichartigkeit der Anionen in den einfachen Verbindungen. Die Stabilität wächst ferner von den Chlorverbindungen über die übrigen Halogenverbindungen zu den Cyanverbindungen; sie wächst ferner, soweit metallhaltige Anionen in Frage kommen, mit der edleren Natur des Metalles. Da man diese (vgl. S. 56) an den Zersetzungsspannungen beurteilen kann, so schien es möglich, aus jenen zahlenmässig festzustellenden Grössen einen Schluss auf die Fähigkeit zur Komplexbildung zu ziehen, und somit auf dieser Fundamentaleigenschaft der Atome ein Prinzip zur Systematik sehr zahlreicher ihrer Verbindungen zu begründen [Abegg und Bodländer [1]]. Unter den zahlreichen Untersuchungen, die durch diesen Gedanken angeregt worden sind, ist besonders auf die durch Bodländer ausgeführten Messungen der sogenannten Beständigkeitskonstanten hinzuweisen, welche angeben, zu welchem Bruchteile ein komplexes, metallhaltiges Anion Metallionen als solche abspaltet [2]).

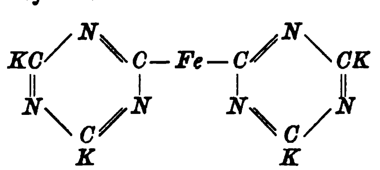
Die Bruttozusammensetzung der komplexen Halogenverbindungen zeigt, dass in den Komplexen ein Atom seiner Natur als Nichthalogen nach eine gewisse Sonderstellung einnimmt, und dass die Zahl der übrigen, gleichartigen oder verwandten Atome häufig vier oder sechs beträgt. Werner [3]) hat, hiervon ausgehend, die von ihm begründete Koordinationslehre zur konstitutiven Erklärung dieser Komplexe mit Erfolg benutzt. Nach dieser Theorie füllen die Halogenatome den Raum um das andersartige Atom („Zentralatom") aus und sind, sofern ihre Zahl vier beträgt, als Substituenten an den Ecken eines Quadrats, sofern sie sechs beträgt, an den Ecken eines das Zentralatom umgebenden Oktaeders gelagert zu denken (vgl. S. 156). Ferner hat Werner zum Ausbau seiner Theorie die Annahme von „Nebenvalenzen" eingeführt, die von den Hauptvalenzen dadurch unterschieden sind, dass sie nicht Elektronen zu binden vermögen, und dass sie schwächer sind. So kann Aluminium, dessen drei Hauptvalenzen durch Fluor abgesättigt sind, drei Nebenvalenzen betätigen und hierdurch drei an Natrium gebundene Fluoratome durch deren Nebenvalenzen binden:



Näheres hierüber vergleiche A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1905. Die Hauptvorzüge der Wernerschen Theorie werden sich im einzelnen besonders in der Chemie der komplexen Kationen zeigen. Erklärungsversuche, die man unter Beibehaltung der älteren Valenztheorie zur Veranschaulichung durch Strukturformeln gemacht hat, besitzen nur noch historisches Interesse; die Formeln des Kaliumferrocyanids:



oder:



[1]) R. Abegg und G. Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 453 (1899).

[2]) G. Bodländer, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3933 (1903).

[3]) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 267 (1893); **8**, 153, 189 (1895); **9**, 382 (1895).

entsprechen weder der Bildung der Verbindung, noch den Dissoziationsverhältnissen, noch der Reaktionsfähigkeit von Eisen, Cyan und Kalium. Ähnliches gilt auch für viele Strukturformeln der Silicate.

Nr. 102. Kieselfluorwasserstoffsäure

Die Reaktion: $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$ ist umkehrbar. Bei Gegenwart von wasserentziehender Schwefelsäure und in der Wärme verläuft sie von links nach rechts. Bringt man aber das entstandene Siliciumtetrafluorid mit viel Wasser zusammen, so bildet sich Kieselsäure und Fluorwasserstoff zurück; Fluorwasserstoff verbindet sich dabei mit unzersetztem Siliciumfluorid in sekundärer Reaktion zu Kieselfluorwasserstoffsäure: $2HF + SiF_4 = H_2[SiF_6]$.

In einem 1 Liter-Rundkolben wird ein Gemisch von 100 g Flussspatpulver und 40 g gefällter Kieselsäure oder 80 g Sand unter Umschütteln in einigen Portionen mit 500 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das beim Erwärmen auf einem Baboschen Siedetrichter entweichende Siliciumfluorid wird durch ein trockenes Glasrohr, an das unten ein weiteres Stück angeschmolzen ist, in ein kleines zum Drittel mit Quecksilber gefülltes Becherglas[1]) geleitet, das in einem grossen Becherglase mit 1 Liter Wasser steht. Wenn das vorgelegte Wasser sich durch ausgeschiedene Kieselsäure zu sehr verdicken sollte, so schöpft man ohne Unterbrechung der Entwicklung einen Teil der Masse ab, saugt ihn durch ein auf einem grossen Büchnerschen Trichter liegendes Stück Leinwand und gibt das Filtrat zurück.

Nach Beendigung der Entwicklung (1—1 $^1/_2$ Stunde) saugt man die ausgeschiedene Kieselsäure, wie vorher, durch Leinwand und ermittelt die Ausbeute durch Gehaltsbestimmung einer Probe des Filtrats. Man titriert entweder heiss[2]) mit $^1/_{10}$-norm. Natronlauge und Phenolphtaleïn als Indicator, wobei die Reaktion:

$$H_2SiF_6 + 6NaOH = 6NaF + H_4SiO_4 + 2H_2O$$

erfolgt; oder[3]) man setzt zu der Probe im Überschusse neutrale Calciumchloridlösung und titriert die in Freiheit gesetzte Salzsäure mit $^1/_{10}$-norm. Alkali und Methylorange als Indicator:

$$H_2SiF_6 + 3CaCl_2 + 4H_2O = 3CaF_2 + 6HCl + H_4SiO_4.$$

Ein Teil der erhaltenen Säure werde mit Kaliumchloridlösung vermischt: es scheidet sich, zuerst kaum wahrnehmbar, schwerlösliches Kaliumsalz aus, das die Lösung schliesslich gallertartig gestehen lässt.

---

[1]) Um Verstopfungen durch Kieselsäure im Rohre zu vermeiden.

[2]) N. Sahlbom, F. W. Hinrichsen, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2609 (1906).

[3]) L. Schucht, W. Möller, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3693 (1906).

Nr. 103. Kaliumtitanfluorid[1]), $K_2[TiF_6]$

Man lässt zu 20 ccm Wasser, die sich in einer aussen mit Eis gekühlten Platinschale befinden, aus einem Tropftrichter langsam 19 g Titantetrachlorid (Präparat Nr. 52) tropfen (Abzug!); dann setzt man 30 g reine, konzentrierte 40—50%ige Fluorwasserstoffsäure hinzu und eine warme, möglichst starke Lösung von 15 g Kaliumchlorid, worauf der Inhalt der Platinschale zu einem Krystallbrei erstarrt. Man dampft zur Entfernung des Fluorwasserstoff überschusses auf dem Wasserbade völlig zur Trockne und krystallisiert den schwer löslichen Rückstand aus Wasser um. Ausbeute 20 g.

Nr. 104. Ammoniumplumbichlorid, $(NH_4)_2[PbCl_6]$[2]); Bleitetrachlorid, $PbCl_4$

10 g Bleichlorid werden mit etwa 20 ccm konzentrierter Salzsäure verrieben; nach kurzem Absetzen wird der feinste Schlamm mit der Lösung abgegossen. Der Rückstand wird wieder mit Salzsäure verrieben; es wird wieder abgegossen und so fort, bis alles Bleichlorid sich in feinster Verteilung in 200 ccm Salzsäure befindet.

Zwei so hergestellte Mischungen werden in zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen von 250—300 ccm Inhalt bei 10—15° langsam mit Chlor gesättigt, wobei man die Flaschen von Zeit zu Zeit zum Aufwirbeln des Niederschlages umschüttelt. Nach etwa fünfstündigem Chlorieren ist fast alles Bleichlorid in Lösung gegangen; andernfalls lässt man über Nacht stehen und filtriert dann das Ungelöste durch Asbest ab. Die Filtrate werden vereinigt, in einem Kolben von 600 ccm in Eis gekühlt und mit einer ebenfalls in Eis gekühlten Lösung von 8 g Ammoniumchlorid in 80 g Wasser versetzt: nach kurzer Zeit beginnt sich das Ammoniumplumbichlorid als schwerer, gelber Krystallniederschlag abzuscheiden. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag durch ein gehärtetes Filter scharf abgesaugt, mit etwa 50 ccm eisgekühltem Alkohol nachgewaschen und bei ungefähr 50° getrocknet. Ausbeute etwa 20 g.

Eine Probe Ammoniumplumbichlorid zersetzt sich mit etwas Wasser sofort unter Bildung von braunschwarzem Bleidioxydhydrat, das zum Teil kolloidal gelöst bleibt.

Bleitetrachlorid. Etwa 20 g Ammoniumplumbichlorid werden mit 60 g eisgekühlter konzentrierter Schwefelsäure durchmischt (Turbine).

---

[1]) J. J. Berzelius, Pogg. Ann. 4, 1 (1825).

[2]) H. Friedrich, Monatshefte f. Chemie 14, 507 (1893).

Nach kurzer Zeit scheiden sich schwere, fast farblose Öltröpfchen von Bleitetrachlorid aus. Durch wiederholtes Abgiessen und Durchmischen mit neuer Schwefelsäure gelingt es, alles Ammoniumsulfat von dem sich ziemlich klar absetzenden Öle zu trennen; lässt man die Öltröpfchen längere Zeit mit der Schwefelsäure in Berührung, so bildet sich Bleisulfat.

Bleitetrachlorid zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen explosionsartig.

Nr. 105. Kaliumbleijodid, $K[PbJ_3] \cdot 2H_2O$[1])

Kaliumbleijodid ist nur als Bodenkörper unter einer starken Kaliumjodidlösung in der Kälte beständig. Beim Verdünnen mit Wasser oder beim Erwärmen geht Kaliumjodid in Lösung, und Bleijodid bleibt zurück. Beim Konzentrieren und Abkühlen bildet sich das Salz zurück.

Mischt man eine heisse Lösung von 4 g Bleinitrat in 15 g Wasser mit einer heissen Lösung von 15 g Kaliumjodid in 15 g Wasser, so fällt zunächst gelbes Bleijodid aus. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur verschwinden die Bleijodidkrystalle, und es entsteht eine schwach hellgelbe, fast weisse Masse verfilzter Krystallnädelchen. Beim Erhitzen verschwinden die Krystalle der Doppelverbindung unter Neubildung von Bleijodid, beim Erkalten entstehen sie wieder. Man kann das besonders gut verfolgen, wenn man einen Tropfen der heissen Mischung zwischen einem angewärmten Objektträger und Deckglase[2]) unter dem Mikroskope erkalten lässt.

Will man das Salz trocken gewinnen, so saugt man es ab, presst es, ohne vorher auszuwaschen, zwischen Filtrierpapier und trocknet es im Vakuumexsiccator.

Kaliumbleijodid besitzt die merkwürdige Eigenschaft, sich ausserordentlich leicht in Aceton zu lösen. Bringt man das abgesaugte feuchte Präparat mit 10—15 ccm Aceton zusammen, so entsteht schon in der Kälte eine gelbe Lösung, aus der es mit dem doppelten bis dreifachen Volumen Äther wieder ausgefällt werden kann. Beim Verdunsten der Acetonlösung bilden sich keine wohlausgebildeten Krystalle. — Lässt man einige Tropfen der Lösung auf Filtrierpapier verdunsten, so scheidet sich das Salz in sehr fein verteilter Form darauf ab und ist in diesem Zustande äusserst empfindlich gegen die geringsten Mengen Feuchtigkeit. Schon die Feuchtigkeit der Luft genügt, um das Salz nach ganz kurzer Zeit zu zersetzen; die auftretende gelbe Farbe des Bleijodids indiziert somit in überaus scharfer Weise Spuren von Wasser.

---

[1]) C. H. Herty, Journ. Amer. Chem. Soc. 14, 107 (1892). Chem. Zentralbatt 1892, I, 691.

[2]) Als Deckglas genügt ein Bruchstück eines Objektträgers.

Lässt man ein zweites Papier im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure trocknen, so tritt keine merkliche Gelbfärbung auf, dagegen sofort, wenn man den Exsiccator öffnet[1]).

Nr. 106. Kaliummercurijodid, $K_2[HgJ_4] \cdot 2H_2O$

Man löst das aus 13·5 g Mercurichlorid mit 16·6 g Kaliumjodid in wässeriger Lösung gefällte und ausgewaschene Mercurijodid in einer heissen Lösung von 16 g Kaliumjodid in 10 g Wasser, filtriert von der geringen Menge nicht gelösten Mercurijodids ab und lässt die Lösung im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure krystallisieren, wobei man die deckende Kruste von Zeit zu Zeit zerstösst. Wenn ein dicker Krystallbrei entstanden ist, saugt man ab, wäscht die hellgelben Krystallprismen aber nicht aus, sondern trocknet sie nur im Exsiccator. Die Mutterlauge liefert weitere Krystalle.

Probierglasversuche. 1. Man schüttele eine Messerspitze Quecksilberoxyd mit einigen Kubikzentimetern Kaliumjodidlösung. Es bildet sich eine farblose, stark alkalische Lösung von Kaliummercurijodid und Kaliumhydroxyd. Die Bildung des komplexen Salzes ermöglicht die Lösung von Mercurioxyd unter Freiwerden von Kaliumhydroxyd (vgl. Cadmiumjodid Nr. 112).

2. Eine Probe des trockenen Salzes werde im Probierglase erhitzt: ausser etwas Wasser destilliert Mercurijodid, das sich in der gelben Modifikation an der Glaswand absetzt; nach einiger Zeit, schneller beim Berühren mit einem Glasstabe, geht das abgekühlte Sublimat in die rote Form über und wird bei erneutem Erhitzen wieder gelb (vgl. Nr. 17).

Nr. 107. Kaliumkobalticyanid, $K_3[Co(CN)_6]$[2])

Man bereitet eine Kobaltoacetatlösung durch Lösen von 30 g Kobaltcarbonat in einem warmen Gemische von 32 g wasserfreier Essigsäure und 40 g Wasser, Eindampfen der dunkeln Lösung zur Trockene (Wasserbad) und Wiederaufnehmen des Rückstandes in 200 ccm Wasser. Die filtrierte Lösung mischt man mit einer Lösung von 120 g Kaliumcyanid (von 98 % KCN) in 400 ccm Wasser und oxydiert das gebildete Kaliumkobaltocyanid durch viertelstündiges Durchsaugen eines starken Luftstromes; die Flüssigkeit befindet sich dabei in einem verschlossenen Kolben, durch dessen Kork ein Glasrohr bis auf den Boden, ein zweites eben durch den Kork reicht; an diesem letzteren wird mit der Saug-

[1]) W. Biltz, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2182 (1907).
[2]) O. T. Christensen, Journ. f. prakt. Chemie (2) **31**, 172 (1885).

pumpe gesaugt. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wird zur Krystallisation eingedampft und die ausgeschiedenen Krystalle je mit etwa 66 volumprozentigem Alkohol gewaschen. Man arbeitet die Mutterlauge so lange auf Krystallfraktionen hin auf, als eine Probe der zuletzt ausgeschiedenen Krystalle beim Erhitzen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure noch eine tiefblaue Lösung gibt. In der Restlauge bleibt das leicht lösliche Kaliumacetat zurück. Die vereinigten Krystallfraktionen werden aus wenig, schwach essigsauerem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 60 g. Anschlussversuche: Nr. 109.

Nr. 108. Ferrocyanwasserstoffsäure, $H_4[Fe(CN)_6]$[1])

Ferrocyanwasserstoffsäure lässt sich leicht rein darstellen und unterscheidet sich dadurch von den meisten verwandten Säuren, die nur in Form ihrer Salze beständig sind. Ferrocyanwasserstoffsäure ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, kann aber aus den Lösungen als Additionsprodukt an Äther bequem gefällt und durch Erhitzen im Wasserstoffstrome auf 80—90° von dem Äther wieder befreit werden.

Eine Lösung von 42 g Kaliumferrocyanid ($^1/_{10}$ Mol.) in 350 ccm Wasser wird mit 120 g konzentrierter Salzsäure versetzt, und ein etwa ausfallender Niederschlag (KCl) wieder mit wenig Wasser gelöst. Die erkaltete Lösung wird mit etwa 50 ccm Äther versetzt, worauf sich in einigen Stunden mikroskopisch kleine, glänzende, farblose Täfelchen abscheiden, die abgesaugt und mit wenig ätherhaltiger, verdünnter Salzsäure gewaschen werden. Zur Entfernung etwa beigemengten Kaliumchlorids löst man in 50 g Alkohol, filtriert, fällt wiederum mit 50 g Äther, saugt ab und wäscht mit Äther nach. Die Äther-Ferrocyanwasserstoffverbindung bringt man in einen mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Erlenmeyerkolben und erhitzt sie in einem Strome von trockenem Wasserstoff in einem Wasserbade auf 80—90°. Etwa nach einer Stunde ist der Äther entfernt. Ausbeute etwa 12 g. Die zunächst fast farblose Ferrocyanwasserstoffsäure färbt sich an der Luft bald hellblau.

Nr. 109. Additionsprodukte komplexer Metallcyanwasserstoffsäuren an Sauerstoffverbindungen

Einige Metallcyanwasserstoffsäuren (Ferrocyanwasserstoff, Ferricyanwasserstoff, Kobalticyanwasserstoff) geben mit organischen Sauerstoffverbindungen der verschiedensten Klassen mehr oder weniger beständige Fällungen [Baeyer und Villiger][2]). Man hat angenommen, dass der Sauerstoff hierbei vierwertig wirkt; doch ist das keineswegs bewiesen. Einige dieser Verbindungen sind analysiert, z. B. Ferrocyanwasserstoff + 3 Furfurol[3]).

[1]) J. Liebig, Liebigs Ann. 87, 127 (1853). K. C. Browning, Journ. Chem. Soc. London 77, 1233 (1900).

[2]) A. v. Baeyer, V. Villiger, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 34, 2687 (1901).

[3]) F. Wagener, B. Tollens, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 39, 413 (1906).

1. Ferrocyanwasserstoffaddition. Man löst 2·5 g Kaliumferrocyanid in 17 ccm Wasser, fügt zur abgekühlten Lösung 8 g konzentrierte Salzsäure und filtriert.

1—2 ccm dieser Lösung geben mit etwas Äther farblose, dünne Täfelchen (vgl. das vorangehende Präparat); mit etwas Benzaldehyd und etwas konzentrierter Salzsäure einen amorphen Niederschlag (Mikroskop!).

2. Ferricyanwasserstoffaddition. 2·5 g Kaliumferricyanid, 6 ccm Wasser, 7·5 g konzentrierte Salzsäure, wie oben.

1—2 ccm der Lösung geben mit Äther eine braune, ölige Masse, mit Amylalkohol und viel konzentrierter Salzsäure gelbe, derbe Prismen und mit Benzaldehyd und Salzsäure kleine, bald gelbgrünlich werdende Tafeln.

3. Kobalticyanwasserstoffaddition. 3 g Kaliumkobalticyanid (vgl. Nr. 107), 9 ccm Wasser, 15 g konzentrierte Salzsäure, wie oben.

1—2 ccm der Lösung geben mit Äther farblose, flache Nadeln, mit Benzaldehyd kurze Prismen. Bei zweistündigem Schütteln von gleichen Raumteilen der Kobalticyanwasserstofflösung und einer Lösung von Campher in Benzol erhält man Krystalle von der Zusammensetzung $2C_{10}H_{16}O \cdot H_3[Co(CN)_6] \cdot 2H_2O$, die mit Benzol und 20%iger Salzsäure gewaschen werden können.

Nr. 110. Kobaltosalz der Mercurithiocyansäure, $Co[Hg(SCN)_4]$[1])

Man mischt filtrierte Lösungen von 30 g Mercurichlorid und 44·5 g Kaliumthiocyanat in 500 ccm Wasser und von 20 g Kobaltnitrat in 50 ccm Wasser: sofort beginnt sich ein Regen schöner, tiefblauer Kryställchen des schwer löslichen Salzes auszuscheiden. Nach zwölf Stunden wird abgesaugt, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und im Wasserdampftrockenschranke getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

Nr. 111. Kaliumkobaltothiocyanat, $K_2[Co(SCN)_4]$[2])

Man lässt eine heisse, möglichst konzentrierte Lösung von 14·5 g krystallisiertem Kobaltnitrat und 24 g Rhodankalium erkalten, saugt nach einigen Stunden das ausgeschiedene Kaliumnitrat ab, wäscht portionsweise mit 40 g Amylalkohol nach, bis die Krystalle fast farblos werden, und schüttelt das abgelaufene Flüssigkeitsgemisch im Scheidetrichter tüchtig durch. Die Schichten werden getrennt, was einige Aufmerksamkeit erfordert, da sie

---

[1]) E. Orlow, Chem. Zentralblatt 1906, I, 1411.

[2]) Vgl. F. P. Treadwell, Zeitschr. f. anorg. Chemie 26, 108 (1901).

beide tiefblau aussehen, worauf die wässerige Schicht noch ein bis zweimal mit je 10—15 ccm Amylalkohol ausgeschüttelt wird. Zur Erzielung eines guten Präparates ist es wichtig, die Amylalkohollösung vor dem Einengen durch mehrfaches Umgiessen in trockene Bechergläser mechanisch von mitgerissenen Wassertröpfchen zu befreien. Zur Krystallisation verdampft man dann in einem Becherglase unter dem Abzuge des Schwefelwasserstoffraumes ein Zehntel des Alkohols fort und fügt zu der erkalteten Lösung allmählich ca. 50—60 ccm niedrigsiedenden Ligroins. Man saugt die Krystalle ab, wäscht sie mit niedrigsiedendem Ligroin und trocknet sie über Schwefelsäure. Tiefdunkelblaue Nädelchen, die sich in Wasser unter Spaltung der Verbindung mit roter Farbe lösen; auf Zusatz von Rhodankalium geht die Dissoziation zurück, und die Lösung wird wieder blau.

Nr. 112. Cadmiumjodid, $Cd[CdJ_4]$. Autokomplexe Verbindung

Cadmiumjodid ist nach Hittorf[1]) das Cadmiumsalz der komplexen Cadmiumjodwasserstoffsäure: $H_2[CdJ_4]$: Derartige Verbindungen, in denen ein und dasselbe Metall verschiedene Funktionen ausübt, nennt man autokomplex. Im Einklange mit der komplexen Natur des Cadmiumjodids steht die grosse Tendenz zu seiner Bildung: Kaliumjodidlösung wird mit Cadmiumhydroxyd unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Cadmiumjodid stark alkalisch; vgl. ferner die im folgenden benutzte Darstellungsweise des Salzes aus den Elementen.

Man lässt eine Lösung von 26 g krystallisiertem Cadmiumsulfat in 100 ccm Wasser mit einigen Stangen reinen Zinks etwa einen Tag in Berührung, bis alles Cadmium als Metallschwamm gefällt ist. Probe einiger Tropfen der Lösung mit Schwefelwasserstoff. Man reinigt das fein verteilte Cadmiummetall durch oftmaliges Auskochen mit Wasser.

Das Cadmium wird mit 24 g Jod und 50 ccm Wasser in einem mit Steigrohre (Rückflusskühler) versehenen Kölbchen gekocht, bis alles gelöst ist (1—2 Stunden). Dann kocht man eventuell zur Entfernung überschüssigen Jods ohne Steigrohr weiter, filtriert und bringt das Filtrat zur Krystallisation. Die Mutterlauge ist aufzuarbeiten. Ausbeute 30—35 g fast farblose, glänzende Blättchen.

Zum Nachweise des geringen Gehalts einer konzentrierten Cadmiumjodidlösung an Cadmium ionen leitet man Schwefelwasserstoff in die zuletzt bleibende Mutterlauge. Erst nach einiger Zeit beginnt eine geringe, stets unvollständige Abscheidung von CdS.

---

[1]) W. Hittorf, Pogg. Ann. **106**, 545 (1859); Ostwalds Klassiker Nr. 23, S. 101 (1891).

Nitritosäuren und ihre Salze

Nr. 113. Kaliummercurinitrit, $K_2[Hg(NO_2)_4]$

In einem $^1/_2$ Literkolben wird 43 g gelbes Quecksilberoxyd mit 71 g Kaliumnitrit in 240 g 10 %iger Essigsäure unter häufigem Umschütteln gelöst (etwa 1—1$^1/_2$ Stunde), und die filtrierte Lösung zur Krystallisation eingeengt (Wasserbad). Die Abscheidung der Krystalle wird durch vorsichtigen Zusatz von etwas Alkohol sehr befördert. Die Krystalle werden auf einer Glaskugel abgesaugt, und die Mutterlauge aufgearbeitet. Die vereinigten Rohprodukte werden aus wenig Wasser, dem einige Tropfen Kaliumnitritlösung zugesetzt sind, umkrystallisiert. Man erhält schwach hellgelbe, glänzende, flache, in Wasser leicht lösliche Prismen oder Blättchen; bei langsamer Krystallisation bisweilen fingerlange Krystallaggregate.

Der geringe Gehalt der Lösung des Salzes an Quecksilberionen äussert sich in ihrer Indifferenz gegen Harnstofflösung und gegen kalt bereitete, mit Kohlendioxyd gesättigte Natriumhydrocarbonatlösung; dagegen entstehen Niederschläge mit Natriumcarbonat und Natronlauge. Hieraus folgt, dass eine Kaliummercurinitritlösung Mercuriionen etwa in gleich geringer Konzentration wie eine Mercurichloridlösung enthält.

Nr. 114. Natriumkobaltinitrit; Kaliumkobaltinitrit[1])

Natriumkobaltinitrit. Eine auf 40° abgekühlte Lösung von 50 g Kobaltonitrat und 150 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser wird portionsweise unter häufigem Umschütteln mit 50 ccm 50 %iger Essigsäure vermischt und durch halbstündiges Durchsaugen von Luft oxydiert (vgl. Nr. 107). Nach einiger Zeit wird der aus Natriumkobaltinitrit und etwas Kaliumkobaltinitrit bestehende Niederschlag abgesaugt, mit 50 ccm Wasser von 70—80° angerührt und nach etwa 10 Minuten filtriert. Die vereinigten, klaren Filtrate werden durch Einspritzen von 350 g 96 %igem Alkohol (Spritzflasche; Umrühren) gefällt, und der nach zwei Stunden abgesaugte Niederschlag zweimal mit 25 ccm Alkohol gewaschen. Ausbeute 51—52 g.

Man reinigt das Rohprodukt durch Krystallisieren in drei Portionen, deren jede mit dem 1$^1/_2$fachen Gewichte Wasser kalt angerührt wird. Die geringen, nicht gelösten Reste werden abgesaugt, und die klaren Filtrate mit 50 ccm einer Mischung von Alkohol und wenig wasserfreier Essigsäure (70 : 1) ausgespritzt. Der abgesaugte Niederschlag

---

[1]) E. Biilmann, Zeitschr. f. analyt. Chemie **39**, 284 (1900). Vgl. S. 156.

wird mit Alkohol und Äther gewaschen und bei einer 80° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet. Ausbeute etwa 40 g.

Kaliumkobaltinitrit. Die vereinigten Mutterlaugen werden mit Kaliumchloridlösung völlig gefällt und der gelbe, krystallinische Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet.

Die Lösung des in Wasser leicht löslichen Natriumkobaltinitrits ist ein bequemes Reagens auf Kaliumsalze.

Nr. 115. Tetranitritodiamminkobaltisaueres Kalium[1]),

$K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$

10 g Kobaltcarbonat wird in der knapp ausreichenden Menge Salzsäure gelöst, so dass noch ein kleiner Rest ungelöst bleibt, und die Lösung nur schwach sauer ist. Man verdünnt mit Wasser auf 200 ccm und trägt 70 g Ammoniumchlorid ein, wobei die Farbe von Rot in Violett umschlägt. Die Lösung wird auf 50° erwärmt und mit einer ebenfalls 50° warmen Lösung von 100 g reinem Kaliumnitrit in 100 g Wasser versetzt (Aufschäumen; grosses Becherglas!). Man hält die Mischung noch $^1/_2$ Stunde lang auf 50° und lässt sie dann 24 Stunden im Eisschranke stehen; dabei scheiden sich derbe, braune Krystalle und ein feines, gelbes Pulver aus; letzteres lässt sich leicht entfernen, wenn man die Masse zwei- bis dreimal mit je etwa 100 ccm kaltem Wasser umschwenkt und die lehmfarbene Flüssigkeit von den braunen Krystallen abgiesst.

Das Rohprodukt wird in 150 ccm siedendem Wasser gelöst, und die Lösung sofort filtriert und abgekühlt, da sich heisse oder kochende Lösungen des Salzes zersetzen. Man wäscht die sich beim Abkühlen ausscheidenden Krystalle mit wenig Wasser und dann mit Alkohol. Aus der Mutterlauge scheidet sich, auf Zusatz von Alkohol und etwas Äther, der Rest aus, der leicht aus wenig Wasser umkrystallisiert werden kann. Ausbeute 8 g braune, glänzende Krystalle.

Kondensierte Säuren und ihre Salze

Zu den Verbindungen mit komplexen Anionen gehört eine grosse Anzahl komplizierter, zum grossen Teil nur in Form von Salzen bekannter Säuren, die durch Zusammenlagerung von Sauerstoffsäuren mit ihren Anhydriden oder den Anhydriden anderer Sauerstoffsäuren in den verschiedensten Mengenverhältnissen ent-

[1]) Vgl. die Einleitung zu diesem Abschnitte S. 131 und die Einleitung zu den komplexen Ammoniakverbindungen S. 156. S. M. Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie (2) **23**, 249. Anmerk. (1881). In gleicher Ausbeute nach ein wenig modifizierter Vorschrift von A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 165 (1897).

standen zu denken sind. Als Komponenten kommen hauptsächlich in Betracht: Kieselsäure, Zinnsäure, Phosphorsäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure. Als einfachste Typen dieser Stoffe kann man die Pyroschwefelsäure und die Pyrochromsäure betrachten, freilich mit dem Vorbehalte, dass der für ihre Bildung annehmbare Reaktionsmechanismus (Wasserabspaltung aus zwei Molekülen der einfachen Säuren) auf die anderen nicht ohne weiteres übertragen werden darf. Man verzichtet deshalb z. Z. am besten auf eine rationelle Formulierung der Stoffe und schreibt ihre Bestandteile nebeneinander: $4\,H_2SiO_3 \cdot 12\,WoO_3 \cdot 29\,H_2O$, Kieselwolframsäure. Von den komplizierteren Verbindungen dieser Reihe ist die Molybdänphosphorsäure am bekanntesten, die aber — eine bei den kondensierten Säuren höchst verbreitete Erscheinung — nicht nur nach einem Verhältnisse zwischen Molybdäntrioxyd und Phosphorsäure, sondern in mehreren zusammengesetzt ist, weswegen sie, wie bekannt, wohl zur Abscheidung, aber nur unter besonderen vergleichbaren Bedingungen zur Wägung der Phosphorsäure benutzt werden kann. Charakteristisch für manche hierher gehörige Säure ist die schon Nr. 109 erwähnte Fähigkeit, sich mit Äther zu vereinigen. Man benutzt diese Eigenschaft zu ihrer Reindarstellung, vgl. Präparat Nr. 117. In der organischen Chemie werden einige kondensierte Säuren zum Fällen hochmolekularer Basen benutzt; so die Molybdänphosphorsäure und Wolframphosphorsäure beim Nachweise von Alkaloiden; die letztere auch zur Trennung der Spaltungsprodukte des Eiweisses, wobei die Diaminosäuren schwerer lösliche Fällungen geben als die Monoaminosäuren[1]).

Nr. 116. Ammoniumsalz der Molybdänphosphorsäure

Man versetzt eine starke Lösung von 24 g Ammoniummolybdat mit konzentrierter Salpetersäure, bis der zuerst ausfallende Niederschlag von Molybdänsäure sich wieder gelöst hat (Molybdänsalpetersäure), und die Lösung auch beim Aufkochen klar bleibt. Auf Zusatz einer wässerigen Lösung von 3·6 g Natriumphosphat fällt der bekannte gelbe Niederschlag; Absaugen, Auswaschen, Trocknen im Wasserdampftrockenschranke. Ausbeute etwa 20 g.

Nr. 117. Kieselwolframsäure, $4\,H_2SiO_3 \cdot 12\,WoO_3 \cdot 29\,H_2O$[2])

Zur Herstellung von Kieselsäurehydrogel löst man zunächst 50 g käufliche, gefällte Kieselsäure in einer Lösung von 7 g Natriumhydroxyd in 50 ccm Wasser, verdünnt auf etwa 200 ccm und fällt die auf annähernd 100° erhitzte Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure. Man verdünnt weiter mit heissem Wasser und saugt das Hydrogel auf Leinen in einem grossen Büchnerschen Trichter ab, wäscht es mit heissem Wasser, rührt es in einer Schale mit heissem Wasser an und saugt es nochmals ab.

---

[1]) E. Fischer, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 546 (1906). Zusammenfassender Vortrag.

[2]) Nach E. Drechsel, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **20**, 1452 (1887).

Das erhaltene Gel trägt man in eine siedende Lösung von 50 g käuflichem, reinem Natriumwolframat in 200 ccm Wasser, die mit etwa 80 ccm 2-norm. Schwefelsäure unter Verwendung von Lackmuspapier neutralisiert ist, ein und kocht, bis eine abfiltrierte Probe beim Ansäuern mit Salzsäure keinen gelben Niederschlag von Wolframsäure mehr gibt. Während des Kochens gibt man, sobald die Lösung alkalisch wird, etwas 2-norm. Schwefelsäure (im ganzen etwa 20 ccm) hinzu. Das dauert $^1/_2$—$^3/_4$ Stunde, währenddessen von Zeit zu Zeit das verdampfte Wasser ersetzt wird. Schliesslich filtriert man ab.

Das etwa 200 ccm betragende Filtrat wird kalt mit etwa 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure stark angesäuert und nach dem Abkühlen in einem Scheidetrichter unter häufigem Umschütteln nach und nach mit Äther versetzt, bis sich beim Absetzen drei Schichten bilden: oben eine ätherische, in der Mitte eine wässerige Lösung und unten eine dickölige Schicht einer flüssigen Verbindung von Kieselwolframsäure mit Äther (vgl. Nr. 109). Wenn diese unterste Schicht sich gar nicht oder nur unvollkommen bildet, so muss noch etwas Schwefelsäure zugegeben werden. Man lässt über Nacht stehen, zieht die unterste Schicht in ein trockenes Bechergläschen ab, befreit sie durch Umgiessen von mitgerissenen Wassertröpfchen und dann durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade von Äther. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst, filtriert, die Lösung stark eingeengt und durch Einstellen in Eis zur Krystallisation gebracht. Scheiden sich keine Krystalle ab, so hat man noch weiter einzuengen. Die Krystalle werden scharf abgesaugt, aber nicht ausgewaschen, sondern durch Aufstreichen auf Ton von den Mutterlaugeresten befreit. Zum völligen Trocknen lässt man die an der Luft auf Ton weiss gewordenen Krystalle über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator stehen. Ausbeute 13—14 g.

Wenn grössere Mengen Kieselwolframsäure zur Verfügung stehen, kann man grosse charakteristische Krystalle durch langsames Eindunsten der Lösung im Vakuumexsiccator erhalten.

Organokomplexe.

Nr. 118. Kaliumferrioxalat, $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$; Platinotypie.

Eine Lösung von 35 g krystallisiertem Ferrosulfat in 100 ccm Wasser wird siedend heiss mit der gerade nötigen Menge Salpetersäure oxydiert (Prüfen mit Kaliumferricyanid!). Die auf 2 Liter verdünnte Lösung wird mit Ammoniak gefällt, das Ferrioxydhydrat einige Tage durch Dekantieren ausgewaschen und auf einem grossen Faltenfilter gesammelt. Nachspülen mit heissem Wasser.

Das Ferrioxydhydrogel trägt man portionsweise in eine heisse Lösung von 44 g krystallisiertem Kaliumhydrooxalat in 100 ccm Wasser ein, bis nichts mehr gelöst wird. Eine solche Lösung ist gegen direktes Sonnenlicht empfindlich. Die filtrierte Lösung wird zur Krystallisation eingeengt; die schön smaragdgrünen Krystalle werden mit Wasser und Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet.

Platinotypie.

Kaliumferrioxalat geht bei Belichtung in Kaliumferrooxalat über, das aus Platinsalzen Platin reduzieren kann.

Ein Stück Filtrierpapier, 9 : 12 cm, wird mit einer gesättigten Lösung von Kaliumferrioxalat getränkt und im Trockenschranke getrocknet. Dann wird es durch etwa 2 ccm einer 5 %igen Platinchlorwasserstofflösung gezogen, worauf das Papier gelbrot erscheint. Man trocknet wieder. Starke Belichtung ist dabei zu vermeiden. Dann wird es unter einer Papierschablone im Kopierrahmen etwa eine Stunde bei mittlerer Helligkeit belichtet und das zunächst nur in den Umrissen zu erkennende Bild in warmer Kaliumoxalatlösung entwickelt (1 Minute); es wird mit verdünnter Salzsäure fixiert, mit Wasser mehrfach ausgewässert und getrocknet. Wenn man statt des Kaliumplatinchlorids Kaliumplatochlorid verwendet, so entwickelt sich das Bild beim Kopieren von selbst. Man fixiert das Bild ebenfalls durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser.

Nr. 119. Optisches Drehungsvermögen der Uranyllinksapfelsäure[1])

Wässerige, nicht zu konzentrierte Lösungen der gewöhnlichen Apfelsäure drehen die Ebene des polarisierten Lichtes schwach nach links. Anwesenheit von Uranylsalzen vergrössert die Drehung sehr bedeutend; es ist dies wahrscheinlich auf die Bildung komplexer Verbindungen zurückzuführen; doch sind solche Verbindungen noch nicht isoliert worden. Zu dem Versuche ist ein empfindlicher Polarisationsapparat mit Gradeinteilung erforderlich.

Man bereitet folgende Lösungen vor: I. 1·3 g Apfelsäure in 10 ccm Wasser; II. 4 g Uranylnitrat in 10 ccm Wasser; III. 2 g Kaliumhydroxyd in 20 ccm Wasser.

Man mischt erstens von I 1 ccm, von III 2 ccm und füllt auf 20 ccm auf. Man stellt zweitens dieselbe Mischung von I und III her, mischt sie mit 1·5 ccm von Lösung II, füllt auf 20 ccm auf und bestimmt von beiden Proben die Drehung. Wenn der Apparat nicht sehr empfind-

[1]) P. Walden, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **30**, 2889 (1897).

lich ist, verwendet man statt der ersten Mischung eine solche, die 5 ccm von I enthält.

Wenn c die Konzentration der Apfelsäure, l die Länge des Rohres in cm (meist 20 cm) und α_D den bei Natriumlicht abgelesenen Drehungswinkel bezeichnet, so ist die spezifische Drehung $[\alpha]_D = \frac{100 \cdot \alpha_D}{c \cdot l}$. Der Versuch mit Apfelsäure liefert für $[\alpha]_D$ etwa -3°, mit Uranylapfelsäure etwa -475°.

Kapitel V

Verbindungen, deren positiver Bestandteil komplex ist

Für Bildung und Spaltung der Stoffe mit komplexem Kation gilt im Prinzip das Gleiche, wie für die mit komplexem Anion. Es bildet sich z. B. Hexamminnickelobromid nach der Gleichung:

$$NiBr_2 + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6]Br_2,$$

Hexaaquochromichlorid nach:

$$CrCl_3 + 6H_2O = [Cr(H_2O)_6]Cl_3,$$

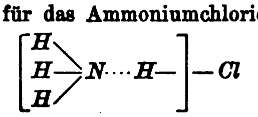
Ammoniumchlorid nach:

$$NH_3 + HCl = [NH_3 \cdot H]Cl$$

oder durch Zusammentritt der Ionen:

$$NH_4^{\cdot} + Cl' = NH_4Cl.$$

Die beiden letzten Reaktionen führen bei Anwendung der Wernerschen Nebenvalenzhypothese für das Ammoniumchlorid zu der Formel:



vgl. S. 131[1]).

Die Spaltungen der Verbindungen mit komplexem Kation sind durch die Umkehr der Bildungsreaktionen gegeben; natürlich kann Bildung wie Spaltung stufenweise verlaufen.

Als Komplexbildner kommen ganz überwiegend Ammoniak und Wasser in Frage. Unter den Ammoniakverbindungen sind solche zu unterscheiden, in denen Ammoniak oder substituiertes Ammoniak an Wasserstoff angelagert ist (Ammonium oder substituierte Ammoniumverbindungen) und solche, bei denen Ammoniak oder substituiertes Ammoniak an Metalle angelagert ist. Hieraus ergibt sich die im folgenden benutzte Einteilung.

Komplexbildner anderer Art sind seltener. Als Repräsentant seien die Stickoxyd metallverbindungen genannt (vgl. den bekannten Salpetersäurenachweis mit Ferrosulfat); ferner die den Hydraten nahestehenden Alkohol-, Äther- und Essigesteradditionsprodukte.

Ammoniumverbindungen und substituierte Ammoniumverbindungen

Nr. 120. Ammoniumchloriddissoziation

Gasdichtebestimmungen von Ammoniumchlorid liefern den halben berechneten Wert, was auf Verdoppelung der Molekülzahl durch Spaltung in Ammoniak und

[1]) A. Werner, Liebigs Ann. **322**, 276 (1902). Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 147 (1903).

Salzsäure schliessen lässt[1]). Durch Zusatz von Ammoniak oder Chlorwasserstoff wird diese Dissoziation gemäss dem Massenwirkungsgesetze zurückgedrängt; besonders, wenn man unter vermindertem Drucke bei niedriger Temperatur arbeitet[2]). Bei völliger Abwesenheit von Wasser bleibt die Dissoziation ebenfalls aus: ein auffälliges Beispiel für die katalytische Wirkung von Feuchtigkeitsspuren[3]).

Qualitativ lässt sich die Ammoniumchloriddissoziation nach Pébal[4]) nachweisen, indem man die verschieden grosse Diffusionsgeschwindigkeit der leichteren Ammoniakmoleküle und der schwereren Salzsäure benutzt, um sie durch Diffusion mittels eines Diaphragmas zu trennen. Über den gleichen Versuch ohne Diaphragma vgl. die Literatur[5]).

Man klammert ein etwa 20 cm langes Stück Verbrennungsrohr wagerecht fest. In die Mitte wird ein lockerer Pfropf aus losem Asbest und auf die eine Seite davon etwa 1 g Ammoniumchlorid gebracht. Das Asbestdiaphragma und das Ammoniumchlorid werden durch einen Breitbrenner so erhitzt, dass langsame Sublimation eintritt, und Ammoniumchlorid bis zu den beiden Rohrenden herandampft. Nach einigen Minuten führt man zwei Streifen Lackmuspapier in die beiden Enden des Rohres ein und prüft die Reaktion. Auf der Seite vom Pfropfen, auf der das verdampfende Ammoniumchlorid sich befindet, herrscht sauere, auf der andern alkalische Reaktion.

Nr. 121. Hydroxylaminsulfat[6]), $[NH_2OH\cdot H]_2SO_4$

Natriumnitrit und Natriumbisulfit wirken in kalter, wässeriger Lösung zunächst zu gleichen Molekülen unter Bildung von nitrososulfonsauerem Salze aufeinander ein:

$$ON\vdots ONa + H\vdots SO_3Na = NaOH + ON\cdot SO_3Na\,.$$

Durch sofortige Aufnahme eines zweiten Moleküls Natriumbisulfit entsteht daraus das beständige Natriumsalz der Hydroxylamindisulfosäure:

$$ON\cdot SO_3Na + NaHSO_3 = HO\cdot N(SO_3Na)_2\,.$$

In der Wärme wirkt ein drittes Molekül Natriumbisulfit ein, und es bildet sich nitrilosulfosaures Natrium.

Die Alkalisalze der Hydroxylamindisulfosäure spalten sich beim Erhitzen mit Wasser über 100° hydrolytisch in Hydroxylamin und Bisulfat:

$$HO\cdot N(SO_3Na)_2 + 2H_2O = HONH_2 + 2NaHSO_4\,,$$

welche beide sich zu Hydroxylaminsulfat, $[HONH_3]_2SO_4$, und neutralem Sulfat umsetzen. Gegenwart von Bariumchlorid unterstützt diese Spaltung, da die sich bei

---

[1]) A. Bineau, Ann. Chim. Phys. (2) **68**, 439 (1838).

[2]) O. Neuberg, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **24**, 2543 (1891).

[3]) H. B. Baker, Chem. Zentralblatt 1894, II, 73.

[4]) L. Pébal, Liebigs Ann. **123**, 199 (1862).

[5]) J. A. Wanklyn, J. Robinson, Compt. rend. **56**, 547 (1863); Journ. f. prakt. Chemie **88**, 490 (1863). A. Brenemann, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **23**, Ref. 559 (1890). Reinh. und Rud. Blochmann, ibid. **24**, 2765 (1891).

[6]) F. Raschig, Liebigs Ann. **241**, 161, 181 (1887).

der Umsetzung bildenden Sulfationen gefällt werden. Das Filtrat enthält dann neben freier Salzsäure nur Hydroxylaminchlorid, $HONH_3Cl$, und Natriumchlorid, die durch Alkohol getrennt werden können.

Hydroxylamin hat als Reduktionsmittel und ferner als Reagens auf die Carbonylgruppen der Aldehyde und Ketone in der organischen Chemie grosse Bedeutung[1]):

$$\underset{\text{Aceton}}{(CH_3)_2C\,O + H_2\,NOH} = \underset{\text{Acetonoxim.}}{(CH_3)_2C:NOH + H_2O}$$

Ähnlich verhält sich Hydrazin (Nr. 122) und Semicarbazid (Nr. 123):

$$(CH_3)_2CO + \underset{\text{Hydrazin}}{H_2N\cdot NH_2} = \underset{\text{Acetonhydrazon}}{(CH_3)_2C:N\cdot NH_2} + H_2O$$

$$2(CH_3)_2CO + H_2N\cdot NH_2 = \underset{\text{Acetonazin}}{(CH_3)_2C:N\cdot N:C(CH_3)_2} + 2H_2O$$

$$(CH_3)_2CO + \underset{\text{Semicarbazid}}{H_2N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2} = \underset{\text{Acetonsemicarbazon.}}{(CH_3)_2C:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2} + H_2O$$

Man sättigt eine Lösung von 143 g krystallisiertem Natriumcarbonat in 100 ccm Wasser mit Schwefeldioxyd (aus 150 g Kupfer und 600 g konzentrierter Schwefelsäure) und lässt die Lösung aus einem Tropftrichter in ein mit Eis-Kochsalzmischung gekühltes Becherglas zu einer Lösung von 36 g Natriumnitrit in 60 g Wasser so eintropfen, dass die Temperatur nicht über 0° steigt. Man rührt dabei stark, am besten mit einer Turbine, um und zerstört zum Schlusse etwa noch vorhandenes Nitrit durch Einleiten von etwas Schwefeldioxyd.

Die Lösung wird nun auf 1 Liter verdünnt, in einem Rundkolben auf einem Baboschen Siedetrichter zum Kochen erhitzt und mit einer heissen Lösung von Bariumchlorid (etwa 250 g krystallisiertes Salz in 300 ccm Wasser) ohne wesentlichen Überschuss gefällt, d. h. bis eine abfiltrierte Probe eben sulfatfrei ist. Dauer etwa eine Stunde. Man lässt absitzen, filtriert und dampft das Filtrat zuerst auf freier Flamme, zuletzt auf dem Wasserbade zur Trockene, wobei die sich ausscheidenden Salzkrusten häufig zu zerstossen und am Rande der Schale hochzuziehen sind. Der wasserfreie Salzrückstand wird dann in einem Kolben dreimal, und zwar mit 200, 100 und 50 g Alkohol ausgekocht; das alkoholische Filtrat wird zur Krystallisation stark eingeengt, die Krystalle nach völligem Erkalten abgesaugt und die Mutterlauge aufgearbeitet. Schliesslich wird das Rohprodukt aus dem halben Gewichte Wasser umkrystallisiert. Ausbeute 10—14 g.

Man erwärme eine Spur Hydroxylaminsalz mit Fehlingscher Lösung: es scheidet sich Kupferoxydul ab.

---

[1]) V. Meyer, A. Janny, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 15, 1164, 1324 (1882).

Hydroxylamindisulfosaures Kalium. Versetzt man eine Probe der erhaltenen Lösung von hydroxylamindisulfosauerem Natrium mit einer Lösung von Kaliumchlorid, so scheidet sich das Kaliumsalz $HO \cdot N \cdot (SO_3K)_2$ in Kryställchen ab.

Acetonoxim, $(CH_3)_2C:NOH$[1]. Zu einer Mischung von 14 g Hydroxylaminchlorid, 12 g Aceton und 13 g Wasser fügt man langsam und unter starkem Umrühren, aber ohne zu kühlen, eine Lösung von 8 g Natriumhydroxyd in 12 ccm Wasser. Acetonoxim scheidet sich dabei als obere, nach einiger Zeit erstarrende Schicht aus. Man giesst nach einigen Stunden die wässerige Lösung ab, nimmt das Oxim mit Äther, in dem es sehr leicht löslich ist, auf, filtriert durch ein trockenes Filter von mitgerissenen Tropfen der wässerigen Lösung ab und dampft den Äther auf dem Wasserbade mit der nötigen Vorsicht fort. Beim Erkalten erstarrt das Oxim schön krystallinisch; will man es umkrystallisieren, so verwende man niedrigsiedendes Ligroin. Ausbeute 10—13 g. F. 59—60°.

Nr. 122. Hydrazinsulfat[2], $[N_2H_4 . H_2]SO_4$

Blausäure, wie sie durch Hydrolyse von Kaliumcyanid entsteht, addiert in wässeriger Lösung zwei Moleküle Kaliumbisulfit unter Bildung von aminomethandisulfosaurem Kalium:

$$HCN + 2\,HSO_3K = H(NH_2)C(SO_3K)_2 .$$

Bei starkem Ansäuern mit Salzsäure fällt das schwerlösliche sauere Salz:

$$H(NH_2)C(SO_3H)SO_3K$$

aus. Durch „Diazotieren" der Amidogruppe erhält man diazomethandisulfosaueres Kalium:

$$H(NH_2)C(SO_3H)SO_3K + KNO_2 = \begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix}\!\!>\!C(SO_3K)_2 + 2\,H_2O .$$

Diazomethandisulfosaueres Kalium addiert an die Stickstoffdoppelbindung Kaliumsulfit, und die diesem Salze entsprechende freie Säure zerfällt schliesslich mit Wasser im wesentlichen in Schwefeldioxyd, Kohlendioxyd und Hydrazinsulfat:

$$\begin{matrix} H \cdot N \\ | \\ HSO_3 . N \end{matrix}\!\!>\!C(SO_3H)_2 + H_2O = \underset{\text{Hydrazinsulfat}}{H_2N \cdot NH_2 \cdot H_2SO_4} + CO_2 + 2\,SO_2 .$$

In eine Kaliumbisulfitlösung, die durch Sättigen einer Lösung von 75 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser mit Schwefeldioxyd bereitet ist, werden 50 g gepulvertes Kaliumcyanid (98—99 %ig) unter Umschütteln eingetragen; die gelbe Farbe der Bisulfitlösung verschwindet

---

[1]) H. W. Bresler, W. H. Friedemann, J. Mai, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 39, 876 (1906).

[2]) H. v. Pechmann, Ph. Manck, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 28, 2374 (1895).

dabei, und die Mischung erwärmt sich etwas. Wenn alles gelöst ist, erhitzt man auf dem Wasserbade, säuert, wenn die Reaktion nach einiger Zeit alkalisch wird, vorsichtig mit Salzsäure an und wiederholt das so lange, bis die Reaktion dauernd sauer bleibt, was etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden in Anspruch nimmt; im ganzen werden etwa 30 ccm konzentrierter Salzsäure verbraucht. Versetzt man dann mit 150 ccm Salzsäure und lässt die Mischung im Eisschranke stehen, so krystallisieren 60—80 g saueres amidomethandisulfosaueres Kalium aus, das abgesaugt und mit Wasser gewaschen wird.

Je 23 g des Salzes werden mit 34 ccm Wasser zu einem Brei angerührt und mit einer Lösung von 10 g Kaliumnitrit in 6 ccm Wasser vermischt. Die Temperatur steigt dabei langsam auf 40—50°, und nach 10—15 Minuten hat sich alles gelöst. Macht man jetzt mit etwas Kalilauge alkalisch und kühlt ab, so scheiden sich etwa 18 g diazomethandisulfosaueres Kalium in orangegelben Nädelchen ab.

Dieses Salz löst man in einer Lösung von dem gleichen Gewichte krystallisierten Natriumsulfits in dem zweidrittelfachen Gewichte Wasser, macht eventuell durch etwas Sodalösung alkalisch, erwärmt gelinde bis zur Entfärbung und spaltet schliesslich das entstandene trisulfosauere Salz durch Zusatz des fünffachen Gewichtes zwanzigprozentiger Schwefelsäure. Wenn die Lösung nicht mehr nach Schwefeldioxyd riecht, filtriert man und lässt abkühlen, wobei das Hydrazinsulfat auskrystallisiert. Man arbeitet die Mutterlauge auf und krystallisiert die vereinigten Rohprodukte aus Wasser um. Ausbeute etwa 40% vom Gewichte des diazomethandisulfosaueren Kaliums.

Anschlusspräparat: Natriumazid Nr. 72.

Nr. 123. Salzsaueres Semicarbazid[1]

Aus Ammoniak und Cyansäure entsteht über Ammoniumcyanat (vgl. Nr. 73) Harnstoff. Aus amidosubstituiertem Ammoniak, Hydrazin, bildet sich mit Cyansäure analog amidosubstituierter Harnstoff: Semicarbazid $C{\begin{smallmatrix} \diagup NH_2 \\ =O \\ \diagdown NH\cdot NH_2 \end{smallmatrix}}$. Semicarbazid kondensiert sich, wie freies Hydrazin leicht mit Carbonylgruppen, vgl. Einleitung zu Nr. 121; die entstandenen Semicarbazone sind als schwerlösliche Stoffe zum Nachweise und zur Isolierung von Carbonylkörpern besonders geeignet[2].

[1]) Nach einer Methode von J. Thiele und O. Stange, Liebigs Ann. 283, 19 (1885), modifiziert von H. Biltz, Liebigs Ann. 339, 250 (1905).

[2]) Es wird daher bei dem hohen Preise des Semicarbazids in der organischen Abteilung des Laboratoriums viel Anklang finden, wenn die Darstellung dieses Stoffes in dem empfohlenen Massstabe von den Anorganikern ausgeführt wird.

Zu einer 50—60° warmen Lösung von 130 g Hydrazinsulfat, 54 g wasserfreiem Natriumcarbonat in 500 ccm Wasser wird eine Lösung von 86 g Kaliumcyanat in 500 ccm Wasser gegeben. Am nächsten Tage werden die abgeschiedenen wenigen Gramm eines Nebenproduktes abfiltriert, das Filtrat mit 120 g Aceton versetzt und in einem Kolben bis zum nächsten Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Die abgeschiedene Salzmasse wird abgesaugt, das Filtrat auf einem Wasserbade unter Umrühren zur Trockene gedampft, und die gesamte Salzmasse im Klausnitzer- oder sonst einem automatischen Extraktionsapparate mit Alkohol, in dem sich Acetonsemicarbazon leichter als im Aceton löst, völlig ausgezogen; dem Alkohol werden einige Kubikzentimeter Aceton beigemischt. Das Acetonsemicarbazon krystallisiert im Siedekolben des Extraktionsapparates aus, wird abfiltriert und schmilzt nach dem Auswaschen mit etwas Alkohol und Äther bei 186—187°; der Rest krystallisiert aus der eingeengten alkoholischen Mutterlauge auf Zusatz von etwas Äther aus. Ausbeute 80 %.

Die Überführung des Acetonsemicarbazons in das chlorwasserstoffsauere Semicarbazid gelingt quantitativ. Je 11·5 g Acetonsemicarbazon werden mit 10 g konzentrierter Chlorwasserstoffsäure schwach erwärmt, bis eben Lösung eintritt. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem dicken Brei farbloser, gut ausgebildeter Nädelchen. Diese werden abgesaugt und mit einer Spur Alkohol und mit Äther gewaschen; sie schmelzen bei 173° unter Zersetzung. Aus der Mutterlauge krystallisiert der Rest nach Zusatz des doppelten Raumteils Alkohol beim Versetzen mit Äther.

Nr. 124. Millonsche Base

Die Millonsche Base, $Hg_2NOH.2H_2O$, entsteht bei Einwirkung von Mercurioxyd auf Ammoniaklösung. Da man sie durch blosses Erwärmen über ein Monohydrat in Dimercurammoniumhydroxyd, Hg_2NOH, überführen kann, so ist in der Millonschen Base selbst wohl ebenfalls Quecksilber an Stickstoff gebunden, wie dies zweifellos bei ihrem Entwässerungsprodukte der Fall ist. Ob das Wasser krystallwasserartig in der Verbindung vorhanden ist, oder ob es atomistisch gebunden ist, ist nicht festgestellt. Im letzteren Falle wäre die Millonsche Base als Dihydroxydimercurammoniumhydroxyd (I) und ihr erstes Entwässerungsprodukt als Oxydimercurammoniumhydroxyd (II) anzusehen:

$$\begin{matrix} HOHg \\ HOHg \end{matrix}\!>NH_2OH \quad (I) \qquad O\!<\!\begin{matrix} Hg \\ Hg \end{matrix}\!>NH_2OH \quad (II).$$

Die bei diesen Verbindungen zutage tretende Fähigkeit des Quecksilbers, Wasserstoff in gewissen Verbindungen unter Bildung wasserbeständiger Stoffe zu ersetzen, zeigt sich auch in einigen Reihen organischer Quecksilberverbindungen[1]).

[1]) O. Dimroth, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2032 (1902). M. Kutscheroff, ibid. 14, 1539 (1881); 17, 13 (1884). K. A. Hofmann, ibid. 31, 2212 (1898) und spätere Arbeiten. H. Biltz und O. Mumm, ibid. 37, 4417 (1904).

Man fällt eine Lösung von 25 g Mercurichlorid in 200 ccm Wasser bei 70° mit einer Lösung von 7·5 g Natriumhydroxyd in 20 ccm Wasser und reinigt den Niederschlag durch mehrfaches Dekantieren, Absaugen und Auswaschen. Inzwischen wird eine carbonatfreie Ammoniaklösung durch Destillation eines Gemisches von 150 g konzentrierter Ammoniakflüssigkeit mit 20 g Kalk in eine mit 100 ccm kaltem Wasser beschickte Vorlage bereitet. In diese Ammoniaklösung trägt man das feuchte Quecksilberoxyd ein und lässt die Mischung ein bis zwei Tage unter häufigem Umschütteln im Dunkeln stehen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther und trocknet bei Zimmertemperatur.

Salze der Millonschen Base.

Infolge der Schwerlöslichkeit ihrer Salze setzt sich die Millonsche Base mit gelösten Salzen so um, dass die Salze der Millonschen Base und die freien Metallhydroxyde entstehen.

Man schüttelt etwas Millonsche Base mit verdünnter Kaliumjodidlösung. Die Lösung wird alkalisch. Der braune Bodenkörper ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit dem bekannten Niederschlage des Nesslerschen Reagenzes. Man filtriert durch ein doppeltes oder gehärtetes Filter und klärt das Filtrat eventuell durch Schütteln mit Filtrierpapier und nochmaliges Filtrieren. Das Filtrat gibt nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keinen Niederschlag mit Silbernitrat.

Eine Probe verdünnter Kupfervitriol- oder Eisenchloridlösung wird beim Schütteln mit Millonscher Base von dem gesamten gelösten Salze befreit.

Oxydimercurammoniumhydroxyd. Man lässt 10 g Millonsche Base auf einem Uhrglase in lockerer Schicht in einem Exsiccator fünf Tage über Kalk trocknen, auf den zur Erzeugung einer stark ammoniakhaltigen Atmosphäre 0·5—1 ccm konzentrierte Ammoniaklösung gegossen ist. Das Produkt ist explosiv. Man klammere ein Probierglas im Stative senkrecht ein und erhitze darin eine sehr kleine Probe des Stoffes hinter der geschlossenen Scheibe des Abzuges.

Metallammoniakverbindungen

Die Bedeutung der Metallammoniakverbindungen liegt in ihrer Zahl[1]) und Beständigkeit und in der Wichtigkeit der einschlägigen theoretischen Fragen. Am bekanntesten sind die Ammoniakverbindungen des dreiwertigen Kobalts, Chroms, Rhodiums und Iridiums. Metallammoniakverbindungen entstehen durch Anlagerung gasförmigen Ammoniaks an feste Salze oder durch Vereinigung beider Komponenten in Lösungen.

---

[1]) Werner schätzt die Zahl der reinen Metallammoniakverbindungen der Formel $MX_n(NH_3)_m$ auf 1700! Zeitschr. f. angew. Chemie 19, 1346 (1906).

Die erste Methode bietet, da es sich um Vereinigung zweier, sehr verschieden flüchtiger Stoffe (schwerflüchtiges Metallsalz und gasförmiges Ammoniak) handelt, zur Untersuchung auf Grund der Lehre vom heterogenen Gleichgewichte Veranlassung. Danach besitzt jeder Stoff mit einem gasförmigen Zersetzungsprodukte bei gegebener Temperatur einen bestimmten Zersetzungsdruck, der von der Menge des sich zersetzenden Stoffes unabhängig ist. Oder, was dasselbe besagt, er besitzt bei konstantem z. B. Atmosphärendrucke eine bestimmte Zersetzungstemperatur, die man mit dem Siedepunkte eines Stoffes vergleichen kann. Innerhalb einer Ammoniakatmosphäre zersetzt sich bei 760 mm die Verbindung $Zn(NH_3)_6Cl_2$ unter Abgabe von $2NH_3$ bei 59°, die Verbindung $Zn(NH_3)_4Cl_2$ bei 89·5° und $Zn(NH_3)_2Cl_2$ bei 269° (Fig. 21). Bei fortschreitender Erhitzung in einer Ammoniakatmosphäre beobachtet man, vom ammoniakreichsten Stoffe ausgehend, demnach eine dem Entweichen von $2NH_3$ entsprechende Gewichtsabnahme bei 59°, worauf das Gewicht bis zur Erreichung des zweiten Zersetzungspunktes 89·5° konstant bleibt, bis schliesslich nach Überschreitung dieses Punktes eine dritte Gewichtskonstanz bei 269° eintreten muss; eine letzte Gewichtskonstanz oberhalb 269° entspricht dem ammoniakfreien Salze. Es leuchtet ein, dass man durch systematische Untersuchungen dieser Art Ammoniakverbindungen entdecken kann[1]).

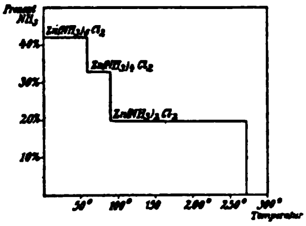


Fig. 21.
Zersetzungstemperaturen der Zinkammoniakchloride

Die zweite Methode, Vereinigung von Metall und Ammoniak in wässeriger Lösung, ist präparativ bisher am meisten angewandt worden. Dabei ist zu beachten, dass der auskrystallisierende Stoff durchaus nicht immer in der Lösung vorwiegend als solcher vorhanden gewesen sein muss. Die Bestimmung der stöchiometrischen Zusammensetzung der bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak in Lösung vorhandener Metallammoniaksalze ist durch eine Kombination mehrerer physikalisch-chemischer Methoden (Löslichkeitsbestimmung und Bestimmung von Ionenkonzentrationen durch Messung elektromotorischer Kräfte) möglich geworden [Bodländer[2])]. Dabei ergab sich die Zusammensetzung der in Lösung vorwaltenden Silberammoniakionen zu $Ag(NH_3)_2$, während das aus der Lösung sich ausscheidende Salz die Zusammensetzung $2AgCl \cdot 3NH_3$ hat.

Die Frage, in welcher Weise sich das Ammoniak mit den Bestandteilen des Salzes vereinigt hat, kann durch das physikalisch-chemische Verhalten der Verbindungen (Leitfähigkeit und Überführungszahl) und auf rein chemischem Wege beantwortet werden. In einer mit Ammoniak versetzten Cuprisalzlösung ist an Stelle der hellblauen Färbung der Cupriionen eine tief dunkelblaue Farbe getreten, und mit Natronlauge fällt kein Kupfer aus; hieraus und aus dem Umstande, dass bei der Elektrolyse der Kupfergehalt der Lösung nach wie vor an den negativen Pol überführt wird, ist zu schliessen, dass die Cupriionen verschwunden und durch neue kupferhaltige Kationen ersetzt sind, die nur durch Anlagerung von Ammoniak entstanden sein können. Zu dem entsprechenden Resultate hat die Untersuchung

---

[1]) F. Isambert, Compt. rend. 66, 1259 (1868). Vgl. W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 2, 530. 1896—1902.

[2]) G. Bodländer, Dedekind-Festschrift, Braunschweig 1901.

der andern Metallammoniaksalze geführt: Ammoniak ist in das Kation einzubeziehen[1]).

Ob ausser Ammoniak noch andere Stoffe an der Komplexbildung beteiligt sind, ist erstens durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelt worden, durch welche die Zahl der in Lösung vorhandenen Ionen festgestellt wird, und zweitens durch chemische Reaktionen, aus denen die stoffliche Natur der Ionen hervorgeht. Vergleicht man die molekulare Leitfähigkeit α in $^1/_{512}$-norm. oder $^1/_{500}$-norm. Lösungen bei 25°[2]):

	$Co(NH_3)_6X_3$	$Co(NH_3)_5X_3$	$Co(NH_3)_4X_3$	$Co(NH_3)_3X_3$
α	402	245	117	7

und zieht in Betracht, dass unter gleichen Bedingungen die molekularen Leitfähigkeiten von:

	Na_3PO_4	$MgCl_2$	$NaCl$
α	370	249	125

betragen, so ergibt sich, dass das erste der obigen komplexen Salze ein quaternärer, das zweite ein ternärer, das dritte ein binärer und das vierte gar kein Elektrolyt mehr sein muss, was durch folgende Formeln ausgedrückt wird:

$$[Co(NH_3)_6]X_3 \qquad [Co(NH_3)_5X]X_2 \qquad [Co(NH_3)_4X_2]X \qquad [Co(NH_3)_3X_3].$$

Eine Bestätigung dieses Schlusses liefern die Reaktionen der Verbindungen. Ist X z. B. Halogen, so werden aus der zweiten Verbindung $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ nur zwei Drittel des Halogens mit Silbernitrat gefällt. In ähnlicher Weise ist in zahlreichen Fällen das Resultat der Leitfähigkeit mit dem der chemischen Untersuchung als übereinstimmend erwiesen und somit gezeigt worden, dass ausser Ammoniak am Aufbau komplexer Kationen auch andere, sonst als Anionen fungierende Atome (wie die Halogene) oder auch Radikale (z. B. NO_2, CO_3) teilnehmen können.

Eine Reihe von Metallammoniaksalzen enthält im festen Zustande Wasser, das sich nicht ohne völlige Zerstörung der Verbindung entfernen lässt und ihr erhalten bleibt beim Ersatze ihrer negativen Bestandteile durch andere, demnach also dem Kation angehört (vgl. Nr. 134):

$$[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3 + 3\,AgNO_3 = [Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3 + 3\,AgCl.$$

Dass das Wasser in diesen Stoffen dieselbe Rolle wie Ammoniak spielt, zeigt sich an der Leitfähigkeit, die nicht wesentlich geändert wird, wenn in der Verbindung an Stelle von Ammoniakradikalen sukzessive Wasser eintritt:

	$[Co(NH_3)_6]Br_3$	$[Co(NH_3)_5H_2O]Br_3$	$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]Br_3$.
α	402	390	380

Bisweilen nehmen am Aufbau von komplexen Kationen auch einige Substituenten des Ammoniaks teil, wie Äthylendiamin und Pyridin.

Ein Vergleich der Zusammensetzung zahlreicher solcher experimentell nach allen Richtungen hin festgelegter Komplexe zeigt, dass auch hier, wie bei den komplexen Anionen, mit einem Metallatome in der Mehrzahl der Fälle vier oder

[1]) Über besondere Fälle vgl. S. 140 und 156.

[2]) Diese Zahlen beziehen sich auf Messungen an $[Co(NH_3)_6]Br_3$, $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]Br$, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$. A. Werner, A. Miolati, Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 35 (1893); 14, 506 (1894); 21, 225 (1896).

sechs Addenden verbunden sind. Werner deutet diese Tatsache[1]) so, dass er sich wie bei den komplexen Anionen die komplexbildenden Bestandteile um das Metallzentralatom entweder in der Ebene die Ecken eines Quadrats oder im Raume die eines Oktaeders substituierend denkt. Die stets wiederkehrenden Koordinationszahlen 4 und 6 sollen also ein Mass für den um das Zentralatom disponiblen Raum vorstellen und sind unabhängig von der Valenz des Zentralatoms. Dieser Raum, der auch als „innere Sphäre" bezeichnet wird, ist dadurch charakterisiert, dass aus ihm durch elektrolytische Dissoziation keine Bestandteile abgelöst werden können, und dass das Ganze wie ein einheitliches Metallatom zu reagieren vermag. Die Valenz des Komplexes ergibt sich als Differenz der Valenz des Zentralatoms und der Valenzen der komplexgebundenen Säurereste. Reichen die Valenzen der komplexgebundenen Säurereste zur Absättigung der Valenzen des Zentralatoms aus, so ist die Totalvalenz des Komplexes gleich Null, d. h. der Stoff ist ein Nichtelektrolyt, z. B. Trinitritotriamminkobalt (Nr. 139).

Namengebung. Bevor man die Konstitution der Metallammoniakverbindungen kannte, wurden Gruppen hierhergehöriger Stoffe nach äusserlichen Kennzeichen (Farbe, z. B. Roseosalze, Purpureosalze) und einzelne Individuen nach den Namen ihrer Entdecker genannt (z. B. Magnussches Salz). Werner[2]) machte im Anschlusse an die Aufstellung seiner Theorie den jetzt allgemein zur Annahme gekommenen Vorschlag einer rationellen Namengebung. Hiernach werden die dem Komplexe angehörenden Bestandteile, mit dem Suffix *o* gekennzeichnet, vor den Namen des Metalls gestellt, und zwar in der Reihenfolge, dass zuerst die Namen der Säurereste, daran anschliessend diejenigen der dem Ammoniak ähnlich wirkenden Gruppen, und direkt vor den Namen des Metallatoms die Ammoniakmoleküle geschrieben werden. Die Anionen werden wie in der sonstigen Namengebung üblich bezeichnet und folgen dem Namen des Metalls; für die Bezeichnung des komplexgebundenen Ammoniaks benutzt man den Ausdruck „Ammin", zur Bezeichnung komplexgebundenen Wassers den Ausdruck „Aquo"; über Einzelheiten geben die folgenden Beispiele Aufklärung.

Tabelle 1

Kobaltammoniakverbindungen[3])

Rationelle Bezeichnung	Formel	Alte Bezeichnung
	1. Mit dreiwertigem Kation.	
Hexamminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_6]X_3$	Luteokobaltsalze (Nr. 133)
Aquopentamminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_5H_2O]X_3$	Roseokobaltsalze (Nr. 134)
Diaquotetramminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]X_3$	Tetramminroseokobaltsalze (Nr. 136)

[1]) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 267 (1893); **8**, 153, 189 (1895); **9**, 382 (1895); **14**, 21 (1897). Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, Braunschweig 1905. Vortrag: Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 15 (1907).

[2]) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 23 (1897).

[3]) Über weitere hierhergehörige Verbindungen vgl. die Tabelle O. Dammer, Handbuch IV, S. 834.

Rationelle Bezeichnung	Formel	Alte Bezeichnung
	2. Mit zweiwertigem Kation	
Chloropentamminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_5Cl]X_2$	Chloropurpureokobaltsalze (Nr. 130—132, 135)
Nitritopentamminkobaltisalze[1])	$[Co(NH_3)_5NO_2]X_2$	Xanthosalze
Chloroaquotetramminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_4H_2O\cdot Cl]X_2$	Chloropurpureotetramminkobaltsalze (Nr. 130, 138)
	3. Mit einwertigem Kation	
Dichlorotetramminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_4Cl_2]X$	Dichloropraseokobaltsalze (Nr. 138)
Dibromotetramminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_4Br_2]X$	Dibromopraseokobaltsalze (Nr. 135)
1·6[2])Dinitritotetramminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$	Croceokobaltsalze
1·2[2])Dinitritotetramminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$	Flavokobaltsalze (Nr. 136—138)
Carbonatotetramminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_4CO_3]X$	(Nr. 129)
	4. Nicht dissoziierende Verbindung	
Trinitritotriamminkobalt	$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$	Triamminkobaltnitrit von *Gibbs* oder von *Erdmann* (Nr. 139)

Beim Platin liegen Salze der Oxyd- und der Oxydulreihe vor; erstere werden in der Tabelle Platisalze, letztere Platosalze genannt.

Tabelle 2

Platoammoniakverbindungen[3])

Rationelle Bezeichnung	Formel	Alte Bezeichnung
Tetramminplatosalze	$[Pt(NH_3)_4]X_2$	Platodiamminsalze; Salze der *ersten Reiset*schen Base (Nr. 141 u. 142)
Chlorotriamminplatosalze	$[Pt(NH_3)_3Cl]X$	Platomonodiammine
1·3 Dichlorodiamminplatin	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	Platosamminchlorid; Chlorid der *zweiten Reiset*schen Base (Nr. 143)
1·2 Dichlorodiamminplatin	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	Platosemidiamminchlorid (Nr. 143), Salz von *Peyrone*

[1]) A. Werner bezeichnet die komplex gebundene Gruppe NO_2 neuerdings mit dem Namen „Nitro“; vgl. z. B. Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 40, 15 (1907).

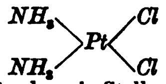
[2]) Vgl. Einleitung zu Nr. 138.

[3]) Die Bezeichnung der Verbindungen nach dem Namen der Entdecker ist in der neueren Literatur weniger üblich, dagegen werden die in derselben Spalte angegebenen alten, rationellen Bezeichnungen, die von Blomstrand herrühren, noch viel gebraucht. Es ist dies deswegen ein unleidlicher Zustand, weil das in ihnen hinter dem Namen des Metalls stehende „Ammin“ meistens zwei Ammoniakmoleküle bezeichnen soll, wodurch eine Verwechslung mit der Wernerschen Bezeichnung fast unvermeidlich wird!

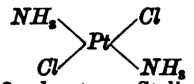
Tabelle 3
Platiammoniakverbindungen

Rationelle Bezeichnung	Formel	Alte Bezeichnung
Hexamminplatichlorid	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	Chlorid der Base von *Drechsel*[1])
Dichlorotetramminplatisalze	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]X_2$	Platindiammine; Salze der Base von *Gros*
Trichlorotriamminplatisalze	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]X$	Platinmonodiamminsalze
1·6 Tetrachlorodiamminplatin	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	Platiniamminchlorid; *Gerhardt*sches Salz
1·2 Tetrachlorodiamminplatin	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	Platinisemidiamminchlorid

Isomerie. Wie aus den Tabellen hervorgeht, existieren Stoffpaare gleicher Zusammensetzung und Molekulargrösse, aber verschiedener Eigenschaften (Isomerie). Das Vorhandensein von Isomeren zwingt hier, wie stets, zur Annahme einer bestimmten Struktur und liefert die Begründung für die zuerst willkürlich erscheinende räumliche Verteilung der Addenden im Quadrate oder Oktaeder. Zwei verschiedene Paare von Substituenten können offenbar in zweifach verschiedener Weise die Quadratecken besetzen:



1·2 oder cis-Stellung



1·3 oder trans-Stellung.

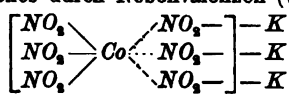
Sind aber drei Substituenten gleich und von dem vierten verschieden, so ist eine Isomerie unmöglich. Das Fehlen einer solchen und die Existenz der erstgenannten spricht für die angenommene Anordnung der Substituenten im Quadrate.

Durch entsprechende oktaedrische Raumformeln kommt die Isomerie der beiden Dinitritotetramminkobaltireihen zum Ausdrucke (vgl. Nr. 138).

Wie schon bemerkt, ergibt sich die nach aussen wirkende Valenz des Komplexes aus der Differenz der Valenz des Metallatoms und den Valenzen der dem Komplexe angehörenden Säurereste. Sie kann also gleich Null, aber auch negativ werden, wenn die Valenz der komplexgebundenen Säurereste überwiegt:

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$ $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$
$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$[2]) $[Co(NH_3)(NO_2)_5]K_2$ $[Co(NO_2)_6]K_3$[3]).

Die Bindung von Kalium, bzw. negativen Elektronen wird also durch die überschüssigen Valenzen der Nitritreste vermittelt. Die Bindung dieser Nitritreste erfolgt innerhalb des Komplexes durch Nebenvalenzen (vgl. S. 131 u. 145),



so dass also von den sechs an das Kobalt gelagerten Nitritresten, drei durch Hauptvalenzen, drei durch Nebenvalenzen gebunden sind. Da die Nebenvalenzen schwächer als die Hauptvalenzen sind, entspricht diese Anschauung gut der Spaltung und Entstehung des Kaliumkobaltinitrits aus Kaliumnitrit und Kobaltinitrit. Über einen weiteren Ausbau dieser Lehre, der zu dem Begriffe „indirekte Bindung" geführt hat, vgl. den zitierten Wernerschen Vortrag, S. 32.

[1]) E. Drechsel, Journ. f. prakt. Chemie (2) **26**, 297 (1888).
[2]) Vgl. Nr. 115. [3]) Vgl. Nr. 114.

Nr. 125. Silberammoniaksulfat, $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$[1])

Diamminsilbersulfat lässt sich leicht in festem Zustande gewinnen, Diamminsilberchlorid nicht. Vgl. S. 152.

Man raucht in einer kleinen Abdampfschale 10 g Silbernitrat mit 31 ccm 2-norm. Schwefelsäure im Nickelluftbade ab. Den vollkommen trockenen Rückstand löst man heiss in möglichst wenig konzentriertem Ammoniak (Abzug!), filtriert und lässt auskrystallisieren; das Rohprodukt wird aus etwas ammoniakhaltigem Wasser umkrystallisiert. Ausbeute etwa 5 g farblose, säulenförmige Krystalle.

Man bestimme quantitativ Silber als $AgCl$ und Ammoniak durch Destillieren mit Natronlauge und Titrieren des Destillats.

Nr. 126. Tetrammincuprisulfat, $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$[2]) **und Cupriammoniumsulfat,** $CuSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$

Man löst 50 g gepulverten Kupfervitriol in einem Gemische von 75 ccm konzentrierter Ammoniaklösung und 50 ccm Wasser und fällt die tiefblaue, wenn nötig durch Asbest filtrierte Lösung durch langsamen Zusatz von 75 ccm Alkohol. Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte werden die tief dunkelblauen Krystalle auf einem Saugfilter gesammelt und mit einem Gemische gleicher Raumteile Alkohols und konzentrierter Ammoniaklösung, zuletzt mit Alkohol und Äther ausgewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

Cupriammoniumsulfat krystallisiert aus einer heissen Lösung von 25 g Kupfervitriol und 13·25 g Ammoniumsulfat in etwa 40 ccm Wasser beim Abkühlen. Aus der eingeengten Mutterlauge krystallisiert der Rest. Ausbeute fast quantitativ. Grosse, hellblaue Krystalle, deren Lösung mit Natronlauge Kupferhydroxyd gibt. Das Salz gehört in die Klasse der mit 6 Mol Wasser krystallisierenden „monoklinen Doppelsalze“.

Nr. 127. Tetrammincuprichlorid, $[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O$

Zur Darstellung dieses in Wasser sehr leicht löslichen Salzes leitet man in eine warm filtrierte Lösung von 17 g krystallisiertem Kupferchlorid in 15 ccm Wasser durch ein weites Einleitungsrohr Ammoniak, das durch gelindes Erwärmen von 100 ccm konzentrierter Ammoniakflüssigkeit bereitet und in einer leeren Waschflasche von mitgerissenem

---

[1]) C. G. Mitscherlich, Pogg. Ann. **9**, 413 (1827).

[2]) Tetrammincuprisulfat ist ein Kupfervitriol, in dem vier Wassermoleküle durch Ammoniak ersetzt sind. Der fünfte Wassermolekül hat in diesen Salzen offenbar eine andere Funktion, vgl. S. 174.

Wasserdampfe einigermassen befreit ist. Die Mischung erwärmt sich bis zum Kochen und wird daher, um ein zu starkes Fortdampfen von Wasser zu verhindern, etwas mit Wasser gekühlt. Wenn eine klare tiefblaue Lösung entstanden ist, werden 8 ccm Alkohol zugefügt, und die Mischung weiter unter Eiskühlung mit Ammoniak gesättigt. Das ausgeschiedene Salz wird auf gehärtetem Filtrierpapier abgesaugt, mit Alkohol, dem ein wenig konzentrierte Ammoniaklösung zugefügt ist, dann mit reinem Alkohol, zuletzt mit Äther gewaschen und trocken gesaugt. Ausbeute 15—18 g. Das Präparat muss sofort in eine verschliessbare Flasche gebracht werden, da es sonst Ammoniak verliert. Aus der Mutterlauge fallen bei Zutritt des Waschalkohols noch einige Gramm feiner verteilten und deshalb helleren Präparates.

Nr. 128. Hexamminnickelobromid, $[Ni(NH_3)_6]Br_2$ [1])

Hexamminnickelobromid kann zur Herstellung kobaltfreier, für die Atomgewichtsbestimmung geeigneter Nickelpräparate dienen, da das entsprechende Kobaltsalz leichter löslich ist. Man prüfe qualitativ das Ausgangsmaterial und das Endprodukt auf Kobalt.

Eine Lösung von 141 g krystallisiertem Nickelsulfat (z. B. aus Nickelblechresten hergestellt) in 4 Litern Wasser wird in einer grossen Flasche mit einer Lösung von 41 g Natriumhydroxyd in 200 g Wasser gefällt. Man wäscht durch Dekantieren aus, indem man von Zeit zu Zeit die über dem voluminösen, hellgrünen Niederschlage stehende, klare Flüssigkeit abhebert und mit destilliertem Wasser wieder auffüllt. (Drei bis fünf Tage.) Man sammelt den Niederschlag auf einem grossen Faltenfilter und löst ihn in einer wässerigen Bromwasserstoffsäure, die etwa 82 g *HBr* enthält[2]). Den Trockenrückstand (Wasserbad) des Filtrats löst man in möglichst wenig Wasser, kühlt die Lösung in einer Eiskochsalzmischung auf 0° ab und fällt mit konzentrierter Ammoniaklösung, wobei reichlich violette, mikrokrystallinische Blättchen ausfallen, und die Lösung farblos wird. Nach kurzem Stehen bei 0° wird der Krystallbrei abgesaugt, mit eiskalter Ammoniaklösung sorgfältig ausgewaschen (Entfernung etwa vorhandenen Kobalts) und im Vakuumexsiccator über Kalk, der mit etwas Ammoniumchlorid vermischt ist, getrocknet. Ausbeute fast theoretisch. Statt der angegebenen kann eine geringere Menge genommen werden.

---

[1]) C. Rammelsberg, Pogg. Ann. 55, 243 (1842). Th. W. Richards, A. S. Cushmann, Proc. Amer. Acad. arts and sciences 33, 104 (1897).

[2]) Vgl. Nr. 35.

Nr. 129. Carbonatotetramminkobaltinitrat, $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3 . {}^1/_2 H_2O$ [1])

Werden Kobaltsalze unter Luftabschluss reichlich mit Ammoniak versetzt, so bilden sich Hexamminkobaltosalze [Hexamminkobaltochlorid, vgl. Graham, Otto, Lehrb. d. anorg. Chemie 4, 928 (1889)]. Wird eine solche Lösung mit viel Ammoniumcarbonat vermischt, durch Luft oxydiert und dann unter weiterer Ammoniumcarbonatzugabe stark eingedampft, so krystallisiert Carbonatotetramminsalz aus.

Man löst 20 g Kobaltcarbonat in möglichst wenig konzentrierter Salpetersäure, verdünnt mit Wasser auf 100 ccm, giesst diese Lösung oder eine solche aus 50 g krystallisiertem Kobaltnitrat in einen 1 Literkolben zu einer Mischung von 250 ccm konzentriertem Ammoniak, und einer Lösung von 100 g Ammoniumcarbonat in 500 ccm Wasser und saugt durch die tiefviolette Flüssigkeit, wie bei Präparat 107 beschrieben ist, mit der Wasserstrahlpumpe einen Luftstrom. Nach drei Stunden wird die blutrot gewordene Flüssigkeit in einer Abdampfschale auf etwa 300 ccm eingedampft, währenddessen alle 15 Minuten je etwa 5 g Ammoniumcarbonat (zusammen 25—30 g) zugesetzt werden. Man filtriert sogleich von geringen Verunreinigungen ab, kocht unter portionsweiser Zugabe von weiteren 10 g Ammoniumcarbonat auf 200 ccm ein, lässt erkalten, saugt die ausgeschiedenen schönen, grossen, purpurnen Krystalltafeln ab und wäscht mit wenig Wasser, verdünntem Alkohol und zuletzt mit reinem Alkohol aus. Das zweite, weniger reine Produkt aus der Mutterlauge wird bei Zimmertemperatur mit dem fünfzehnfachen Gewichte Wasser ausgezogen, und das Filtrat allmählich mit zwei bis drei Raumteilen Alkohol gefällt. Das abgeschiedene, reine Carbonatotetramminsalz wird wie oben gewaschen. Gesamtausbeute 22—25 g.

Nr. 130. Chloropentamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, aus dem vorigen

Die Darstellung von Chloropentamminkobaltichlorid aus Carbonatotetramminsalz ist ein Beispiel für die Ersetzung von Substituenten im Komplexe durch andere. Beim Ansäuern mit Chlorwasserstoff bildet sich zunächst im wesentlichen Chloroaquotetramminkobaltichlorid; beim Erwärmen in ammoniakalischer Lösung geht es in Aquopentamminkobaltichlorid und dieses beim Ansäuern mit Chlorwasserstoff in Chloropentamminkobaltichlorid über. Dies ist eins der am längsten und am besten bekannten Salze der ganzen Reihe und hat nach seiner Farbe und seinem Gehalte an Chlor den Namen Chloropurpureokobaltchlorid erhalten.

Eine Lösung von 3 g Carbonatotetramminkobaltinitrat in 40 ccm Wasser wird mit konzentrierter Salzsäure (etwa 4·5 ccm) angesäuert, bis alles Kohlendioxyd entwichen ist, dann schwach ammoniakalisch gemacht, mit 5 ccm konzentriertem Ammoniak vermischt und $^3/_4$ Stunden

[1]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. f. anorg Chemie 2, 282 (1892).

auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 50 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt, und die Mischung wiederum eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das violettrot ausgefallene Salz wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 1·5 bis 2·5 g.

Nr. 131. Chloropentamminkobaltichlorid aus Kobaltcarbonat[1])

Beim Oxydieren einer reichlich ammoniumcarbonat haltigen, stark ammoniakalischen Lösung von Hexamminkobaltochlorid mit Luft bildet sich Carbonatotetramminkobaltichlorid (vgl. Nr. 129), Aquopentamminkobaltichlorid, $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$, und Oxykobaltamminchlorid, $[Co_2O_2(NH_3)_{10}]Cl_4$[2]). Das letztere geht beim Eindampfen der reichlich mit Ammoniumchlorid versetzten Lösung in Chloropentammin- oder in Aquopentamminchlorid über. Diese Lösung kann man ebenso wie reines Carbonatotetramminkobaltichlorid in Chloropentamminkobaltichlorid überführen (vgl. vorangehendes Präparat).

Eine filtrierte Lösung von 20 g Kobaltcarbonat in möglichst wenig Salzsäure wird kalt mit 250 ccm etwa zehnprozentiger Ammoniaklösung und einer Lösung von 50 g Ammoniumcarbonat in 250 ccm Wasser vermischt und drei Stunden lang durch einen kräftigen Luftstrom (vgl. Nr. 107) oxydiert. Dann setzt man 150 g Ammoniumchlorid hinzu, dampft auf dem Wasserbade bis zur breiigen Konsistenz ein und säuert unter Umrühren mit Salzsäure an, bis sich kein Kohlendioxyd mehr entwickelt; man macht wiederum ammoniakalisch, setzt 10 ccm konzentriertes Ammoniak hinzu und erwärmt das auf 400—500 ccm verdünnte Gemisch eine Stunde auf dem Wasserbade. Nach Zusatz von 300 ccm konzentrierter Salzsäure scheidet sich bei $^1/_2$—$^3/_4$stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade Chloropentamminkobaltichlorid aus. Man saugt den Niederschlag nach dem Erkalten ab und wäscht ihn mit verdünnter Salzsäure nach.

Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in 300 ccm zweiprozentiger Ammoniaklösung zu Aquopentamminkobaltichlorid (vgl. Nr. 134), zieht das Ungelöste noch zweimal mit je 50 ccm derselben Ammoniaklösung aus und fällt die Filtrate durch Zusatz von 300 ccm konzentrierter Salzsäure, während man die Mischung $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach völligem Erkalten wird das Salz abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure und Alkohol gewaschen. Ausbeute 30—34 g, d. h. nahezu die berechnete.

Da Nickel kein entsprechendes Salz gibt, kann man aus einem unreinen Kobaltpräparate über dieses Salz nickelfreie Kobaltverbindungen herstellen.

---

[1]) S. P. L. Sörensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 369 (1894).

[2]) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie 16, 245 (1898).

Reaktionen. Eine kalt bereitete, konzentrierte, wässerige Lösung gibt auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure nach einiger Zeit kurze, rote Kryställchen. Mit Mercurichlorid fallen sofort schöne, lange, rosenrote Nädelchen von $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 \cdot 3HgCl_2$. Kaliumchromat gibt ziegelbraune Kryställchen; Kaliumpyrochromat langsam orangegelbe Büschel feiner, langer Nädelchen oder grösser ausgebildete, flache Prismen; Ammoniumoxalat langsam Gruppen von wohl ausgebildeten, schön roten Prismen (Mikroskop!).

Nr. 132. Sulfat und Nitrat der Chloropentamminreihe

Saueres Chloropentamminkobaltisulfat,

$[Co(NH_3)_5Cl]_2(HSO_4)_2(SO_4)$ [1]).

5 g Chloropentamminkobaltichlorid werden in einer Reibschale mit 12 g konzentrierter Schwefelsäure verrieben, wobei reichlich Chlorwasserstoff entweicht. Dann wird die Masse in 40 ccm Wasser von 70° gelöst, und die Lösung filtriert. Das Filtrat scheidet bald feine, lange Prismen aus. Grösser und schöner werden die Krystalle, wenn man sie mehrere Tage unter der Mutterlauge stehen lässt. Dabei lösen sich die kleineren Krystalle langsam wieder auf, und die grösseren wachsen zu derben, prächtig fuchsinroten, langen Prismen aus [2]). Man wäscht die abgesaugten Krystalle mit wasserfreiem Alkohol und trocknet sie im Wasserdampftrockenschranke. Ausbeute 3 g.

Aus der Mutterlauge fällt bei Zutritt des Alkohols ein feines, matt rotes Krystallmehl von demselben Sulfate. Man löst es in wenig warmem Wasser, kühlt ab und fällt durch konzentrierte Salpetersäure das Nitrat (Massenwirkung!). Man wiederholt Lösen und Fällen. Mattrote kleine Krystalle.

Reaktionen. Die Lösung des reinen Sulfats bildet bei Zimmertemperatur mit Silbernitrat kein Silberchlorid; der Niederschlag fällt langsam beim Erwärmen, aber selbst bei längerem Kochen nicht vollständig. Der nicht komplex gebundene Sulfatrest gibt dagegen mit Bariumchlorid in der Kälte sofort quantitativ Bariumsulfat.

Die Nitratlösung verhält sich Silbernitrat gegenüber entsprechend: erst beim Kochen trübt sich die Mischung.

Zur Analyse des Salzes wird Cl und SO_4 in der durch Kochen mit Natronlauge zerstörten Substanz bestimmt, Kobalt durch Verglühen

[1]) S. M. Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie (2) 18, 210 (1878). H. Biltz, E. Alefeld, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 39, 3371 (1906).

[2]) Über das Wachsen grösserer Krystalle auf Kosten kleinerer infolge der mit der „Korngrösse" abnehmenden Löslichkeit vgl. W. Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie S. 266 (1900).

und Abrauchen mit Schwefelsäure als Sulfat, Ammoniak in üblicher Weise durch Destillation mit Natronlauge und Titration.

Nr. 133. Hexamminkobaltisalze, $[Co(NH_3)_6]X_3$, **(Luteokobaltsalze)** [1])

I. Luteokobaltchlorid. In eine Selterswasserflasche werden 10 g Chloropentamminkobaltichlorid, 8 g Ammoniumchlorid und 100 ccm 20 %ige Ammoniaklösung eingeschlossen. Die Flasche wird mit einem Tuche fest umwickelt, und ein Holzscheit als Handhabe fest angebunden. Dann wird das Ganze in einen grossen Topf mit Wasser getaucht, so dass das Holzscheit herausragt, und sechs Stunden in kochendem Wasser erhitzt. Alle zwei Stunden wird tüchtig umgeschüttelt. Da in der Flasche starker Druck herrscht, sei der Apparat an einem abgelegenen Platze aufgebaut; auch lässt man zweckmässig vor dem Umschütteln die Flasche ausserhalb des Wasserbades sich etwas abkühlen. Nach Beendigung des Erhitzens muss das Chloropentamminsalz fast ganz verschwunden sein. Man lässt den erkalteten Inhalt der Flasche in einer offenen Schale zum Verdunsten des Ammoniaks im Freien oder unter einem Abzuge 24 Stunden stehen, verdünnt mit 300—400 ccm Wasser, fügt 50 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu und erhitzt die Mischung in einem Kolben eine Stunde auf dem Wasserbade. Dann setzt man noch 250 ccm konzentrierte Salzsäure zu, kühlt unter der Wasserleitung unter Umschwenken rasch ab und saugt den dabei ausgefallenen gelben Niederschlag auf einem gehärteten Filter ab. Auswaschen mit 20 %iger Salzsäure.

Zur Reinigung laugt man das Rohprodukt mit möglichst wenig kaltem Wasser aus (in 100 ccm Wasser lösen sich etwa 5 g Chlorid), filtriert von etwas ungelöst bleibenden Chloropentamminkobaltichlorid ab und fällt das gelbe Filtrat unter Abkühlen durch langsamen Zusatz des halben Volumens konzentrierter Salzsäure. Ausbeute 8—10 g.

Reaktionen. Eine kalt gesättigte, wässerige Luteochloridlösung gibt mit Ammoniumoxalat das in Wasser sehr schwer lösliche Oxalat: kleine, hell bräunlichgelbe, unregelmässige Kryställchen; mit Mercurichlorid sofort und reichlich voluminöses, schwach hellrosa gefärbtes Doppelsalz $[Co(NH_3)_6]Cl_3 \cdot 3\,HgCl_2 \cdot H_2O$; mit Kaliumchromat sofort bräunlichgelbe Nadelbüschelchen; mit Kaliumpyrochromat sofort eine bräunliche, kleinkrystallinische Ausscheidung (Mikroskop!)[2]).

II. Luteokobaltnitrat nach der Jodmethode[3]): 24 g Kobaltcarbonat werden unter Erwärmen in der eben ausreichenden Menge

[1]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 455 (1898).
[2]) S. M. Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie (2) **35**, 417 (1887).
[3]) S. M. Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie (2) **23**, 229 (1881).

Salpetersäure gelöst. Die filtrierte und auf 100 ccm verdünnte Lösung wird mit 200 ccm konzentrierter Ammoniaklösung versetzt, zum Sieden erhitzt und durch — namentlich zuerst sehr langsames — Eintragen von 25·4 g Jod oxydiert. Dabei tritt lebhafte Reaktion ein, und ein hellgelbbrauner Niederschlag von Luteosalz scheidet sich aus. Nach $^1/_2$ Stunde sei alles Jod eingetragen. Man lässt erkalten, saugt nach etwa zwei Stunden den Niederschlag ab, wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser und kocht ihn dann mit 200 ccm etwa 56 %iger Salpetersäure, wobei reichlich Jod entweicht, das in zwei auf den Kolben aufgesetzten, einen Doppelkonus bildenden Trichtern zum Teile aufgefangen werden kann. Wenn alles Jod fortgekocht ist, saugt man den Niederschlag ab, wäscht mit verdünnter Salpetersäure, dann mit salpetersäurehaltigem Wasser, zuletzt mit Alkohol und trocknet im Wasserdampftrockenschranke. Ausbeute etwa 22 g.

Nr. 134. Aquopentamminkobaltisalze, $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ [1], (Roseokobaltsalze)

Chloropentamminkobaltichlorid löst sich in Ammoniak zu Aquopentamminkobaltichlorid. Wenn man diese Lösung warm mit Chlorwasserstoff fällt, bildet sich das Chloropentamminsalz zurück; wenn man sie unter starker Kühlung langsam mit Chlorwasserstoff versetzt, so scheidet sich Aquopentamminkobaltichlorid ab. Weniger sorgfältig braucht man bei der Darstellung des sehr schwer löslichen Aquopentamminkobaltioxalats zu kühlen. Aquopentamminsalze entstehen auch bei der Oxydation von Hexamminkobaltosalzen mit Kaliumpermanganat.

1. 10 g Chloropentamminkobaltichlorid werden in einem Literkolben mit 300 ccm etwa 5 %iger Ammoniaklösung unter Umschütteln auf dem Wasserbade gelöst. Man filtriert, wenn nötig, kühlt die Lösung zunächst mit Wasser, dann mit Eis auf etwa 0° ab und tropft aus einem Tropftrichter unter Umschwenken und dauernder Kühlung langsam starke Salzsäure ein, bis die Lösung sauer reagiert. Der abgesaugte, hell ziegelrote, krystallinische Niederschlag wird mit halbverdünntem Alkohol gewaschen und bei mässiger Wärme getrocknet. Ausbeute 10 g.

2. In einem $1^1/_2$-Literkolben versetzt man eine Lösung von 20 g krystallisiertem Kobaltochlorid in 360 ccm Wasser kalt mit 110 ccm konzentriertem Ammoniak und mit einer Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 400 ccm Wasser. Die Mischung wird mehrfach umgeschüttelt, nach 24 Stunden vom Manganschlamm abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure neutralisiert und eiskalt langsam mit einer Mischung

[1]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 17, 460 (1898); Mills, vgl. Graham-Otto, Lehrb. d. anorg. Chemie IV, 996 (1889).

von drei Raumteilen konzentrierter Salzsäure und einem Raumteile Alkohol gefällt. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 12—15 g.

3. Reinigung des nach 1 und 2 dargestellten Aquopentamminkobaltichlorids. Man zieht je 10 g Rohprodukt mit 75 ccm kalter, ca. 2%iger Ammoniaklösung aus, filtriert von etwas Luteosalz ab und fällt die mit Eis gekühlte Lösung sehr langsam mit konzentrierter Salzsäure. Der abgesaugte Niederschlag wird mit halbkonzentrierter Salzsäure und dann mit Alkohol gewaschen und bei mässiger Temperatur getrocknet.

4. Aquopentamminkobaltioxalat. 10 g Chloropentamminkobaltochlorid werden in einem Kolben mit 75 ccm Wasser und 50 ccm 10%-igem Ammoniak auf dem Wasserbade gelöst. Die filtrierte, auf Zimmertemperatur abgekühlte, tiefrote Lösung wird mit Oxalsäurelösung versetzt, bis ein Niederschlag zu fallen beginnt; dann fügt man Oxalsäurelösung vorsichtig weiter hinzu, bis die Lösung eben sauer wird. Absaugen, Auswaschen mit Wasser.

Zur Reinigung löst man das Rohprodukt, wie unter 3. beschrieben, und fällt das Filtrat vorsichtig mit Oxalsäurelösung. Absaugen, Waschen mit Wasser, dann mit Alkohol; Trocknen bei mässiger Temperatur. Ausbeute 9 g völlig reines[1]) Präparat.

5. Aquopentamminkobaltichlorid aus Aquopentamminkobaltioxalat. Man mischt bei Zimmertemperatur 10 g Aquopentamminkobaltioxalat mit 30 ccm Wasser, löst durch Zugabe von 50 ccm normaler Salzsäure, kühlt mit Eis auf etwa 0° ab und fällt sehr langsam durch Eintropfen von 100 ccm konzentrierter Salzsäure. Der abgesaugte, matt hellrote Niederschlag wird mit halbkonzentrierter Salzsäure und dann mit Alkohol gewaschen. Ausbeute 8 g völlig reines Aquopentamminkobaltichlorid.

Nr. 135. Dibromotetramminkobaltibromid, $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$, [Dibromopraseosalz][2])

20 g Carbonatotetramminkobaltinitrat werden in einem Kolben mit 80 g konzentrierter Bromwasserstoffsäure (vgl. Nr. 35) durchgeschüttelt und auf freier Flamme unter andauerndem Umschütteln langsam erhitzt. Die Masse färbt sich unter Entweichen von viel Kohlendioxyd zunächst rotbraun, dann fahlbraun und bald mattgrün. Wenn sich die Farbe

[1]) Das als Verunreinigung vorhandene Luteosalz wird hier als fast unlösliches Oxalat vollkommener entfernt, als das Chlorid bei Vorschrift 3.

[2]) A. Werner, A. Wolberg, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 38, 993 (1905).

nicht mehr ändert, lässt man auf Zimmertemperatur abkühlen und versetzt mit 50 ccm kaltem Wasser, wobei sich etwas beigemengtes Bromoaquotetramminkobaltibromid löst. Man saugt durch ein gehärtetes Filter und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser, bis das Filtrat nicht mehr rotviolett, sondern ungefärbt abläuft. Ausbeute 24 g sehr feines, hell gelbstichig grünes, sehr schwer lösliches Pulver. Eine Probe lässt sich durch Auflösen in warmem, verdünntem Ammoniak, Ansäuern mit Bromwasserstoff und halbstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade in Bromopentamminkobaltibromid, $[Co(NH_3)_5Br]Br_2$, überführen; sehr feinkörniger, rotvioletter Niederschlag.

Nr. 136. Flavokobaltsalze, $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]X$[1])

Flavokobaltnitrat, $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$. 10 g Carbonatotetramminkobaltinitrat werden ohne Erwärmen in einem Gemische von 100 ccm Wasser und 14 g 40%iger Salpetersäure (D. = 1·25) zu einer blutroten Lösung von Diaquotetramminkobaltinitrat gelöst. Zu dieser Lösung werden nach und nach 20 g krystallisiertes Natriumnitrit gefügt, und die Mischung 7—8 Minuten in ein siedendes Wasserbad getaucht, bis die Farbe tiefbraungelb geworden ist; dann wird sofort unter der Wasserleitung gekühlt und 130 ccm 40%ige Salpetersäure zugegeben: Aufschäumen; starke Stickoxydentwicklung. Am nächsten Morgen saugt man das ausgeschiedene Gemisch von sauerem und neutralem Flavonitrat ab und wäscht mit etwas Salpetersäure und dann mit Alkohol nach. Ausbeute 8 g.

Zur Reinigung krystallisiert man das Salz aus 25 ccm schwach essigsäurehaltigem Wasser um: es krystallisieren hellbraune Krystallblättchen oder Prismen, die man absaugt, mit halbverdünntem Alkohol, dann mit reinem Alkohol wäscht und bei gelinder Wärme trocknet. Ausbeute 6·5 g.

Reaktionen. Kalt gesättigte (Löslichkeit: 3 g in 100 g Wasser) Flavonitratlösung gibt mit Kaliumchromat einen krystallinischen Niederschlag von gezackten, unregelmässigen Krystallblättchen, die zu Kreuzen und Verzweigungen rechtwinklig aneinandergesetzt sind (Mikroskop!); mit Kaliumpyrochromat entsteht sofort eine Ausscheidung schöner Nädelchen, die zu tannenzweigartigen Gebilden schräg zusammengelagert sind.

Flavokobaltchlorid, $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$. Man löst 1 g Flavonitrat unter schwachem Erwärmen in 30 ccm Wasser, fügt 2 g Ammoniumchlorid hinzu, filtriert, wenn nötig, und versetzt nach und nach

---

[1]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 162 (1894); 17, 473 (1898).

mit 100 ccm Alkohol. Nach 24 Stunden saugt man die tiefgelben, feinen Krystallblättchen ab, wäscht sie mit verdünntem Alkohol, dann mit reinem Alkohol und trocknet sie im Wasserdampftrockenschranke. Ausbeute 0·9 g.

Nr. 137. Croceokobaltchlorid, $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$[1])

Eine kalt bereitete, filtrierte Lösung von 100 g Ammoniumchlorid und 135 g Natriumnitrit in 750 ccm Wasser wird mit 150 ccm 20%-iger Ammoniaklösung und einer Lösung von 90 g krystallisiertem Kobaltchlorid in 250 ccm Wasser versetzt. Man saugt während vier Stunden Luft hindurch (vgl. Nr. 107), wobei die zuerst schwach braungrünliche Lösung gelbstichig grün wird, und ein Niederschlag ausfällt. Man saugt nach 12 Stunden ab und wäscht mit Wasser aus, bis eine Probe des Filtrats auf Zusatz von Ammoniumoxalat auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag mehr gibt. Zur Reinigung wird das noch nitrathaltige Rohprodukt in Portionen von je 20 g in je 400 ccm heissem, essigsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung schnell durch ein Faltenfilter filtriert und das Filtrat sofort mit einer filtrierten Lösung von 40 g Ammoniumchlorid gefällt. Man kühlt durch Einstellen in kaltes Wasser, saugt nach 24 Stunden ab und wäscht die gelben Krystalle mit 90%-igem Alkohol, bis das Filtrat kaum mehr chlorhaltig ist, dann mit reinem Alkohol und trocknet im Exsiccator. Die Ausbeute wechselt.

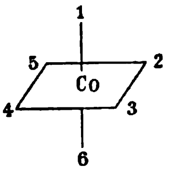
Reaktionen. Eine kalt bereitete Croceochloridlösung gibt mit Kaliumchromat einen gelben Niederschlag von kurzen, derben Kryställchen; mit Kaliumpyrochromat erst nach einiger Zeit beim Schütteln eine Abscheidung von kurzen, häufig zu Sternen gruppierten Blättchen (Mikroskop!); mit Salpetersäure sattgelbe, federige Kryställchen des schwerlöslichen Nitrats (Löslichkeit: 0·25 g in 100 g Wasser bei Zimmertemperatur).

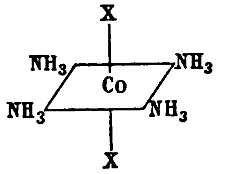
Nr. 138. Vergleich der isomeren Dinitritotetramminkobaltsalze

Die Verschiedenheit der Flavo- und Croceosalze mit dem gleichen Komplex $[Co(NH_3)_4X_2]$ erklärt sich strukturchemisch nach Werner durch eine verschiedene Anordnung der Substituenten in der inneren Sphäre. Offenbar sind nämlich, wenn die Komplexbildner im Raume um das Kobaltatom so gelagert sind, wie die Ecken um den Mittelpunkt eines Oktaeders, zwei Möglichkeiten der Anordnung gegeben: entweder stehen sich die zwei von den übrigen verschiedenen Substituenten (X) einander gegenüber und sind durch die Achse des hypothetischen Oktaeders verbunden (trans-Stellung), oder sie sind einander benachbart und durch eine Kante des Oktaeders verbunden (cis-Stellung). Numeriert man die Ecken des Oktaeders von

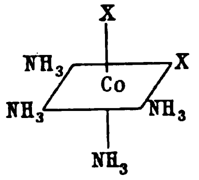
[1]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 17, 469 (1898).

1 bis 6, so kann man die erste Stellung auch als 1·6; die zweite als 1·2-Stellung bezeichnen.





1, 6: trans-Stellung



1, 2: cis-Stellung

Diese Auffassung der Isomerie wird u. a. dadurch sehr einleuchtend, dass danach Isomerie bei solchen Komplexen, in denen nur ein Substituent von den übrigen verschieden ist, fehlen muss und auch tatsächlich fehlt; dagegen ist nicht mit Sicherheit entschieden, welcher der beiden Salzarten die Trans-, welcher die Cisformel entspricht, obwohl es wahrscheinlich ist, dass die erste der Croceoreihe, die zweite der Flavoreihe zukommt. Näheres vgl. in der in der Einleitung (S. 153 ff.) angeführten Literatur und besonders in A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, 317 ff.

A. Beide Salze sind Tetramminsalze[1]): Man löst Proben der beiden Salze bei Zimmertemperatur in konzentrierter Schwefelsäure und lässt 12 Stunden stehen. Die tiefvioletten Lösungen werden unter Eiskühlung tropfenweise mit konzentrierter Salzsäure (etwas mehr als dem gleichen Raumteile) versetzt, bis neu einfliessende Säure nur noch ein geringes Aufbrausen erzeugt. Nach zwei Tagen giesst man die Flüssigkeit von den ausgeschiedenen, glänzenden, grünen Kryställchen ab, schüttelt diese mit Alkohol auf, saugt sie durch ein gehärtetes Filter und wäscht mit Alkohol nach. Beide Präparate sind identisch und bestehen aus Dichlorotetramminkobaltihydrosulfat[2]) (Praseosalz). Zum Nachweise der Identität beider führe man sie in Chloropentamminkobaltichlorid (1) oder in Chloroaquotetramminkobaltichlorid (2) über:

1. Kleine Proben der beiden Praseosulfatpräparate werden mit verdünnter Ammoniaklösung unter schwachem Erwärmen gelöst, die purpurroten Lösungen nach und nach mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Fast quantitativ scheidet sich Chloropentamminkobaltichlorid in kleinen Kryställchen aus; man stelle damit zur Identifizierung die Reaktionen Nr. 131 an.

2. Zwei weitere kleine Proben werden unter schwachem Erwärmen in Wasser gelöst; wenn die Lösungen nach einiger Zeit — schneller bei schwachem Anwärmen — tief violettrot geworden sind, fällt man durch das gleiche Volumen Alkohol und etwas konzentrierte Salzsäure

[1]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 165 (1894).
[2]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie 13, 173, Anmk. (1897).

und filtriert nach 12 Stunden den Niederschlag ab. Das Chloroaquotetramminsalz ist dem Chloropurpureosalze äusserlich sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch folgende Reaktionen: Mercurichlorid gibt erst nach längerer Zeit wohl ausgebildete Prismen; Kaliumchromat und Pyrochromat fällen sehr langsam oder gar nicht.

B. Unterschiedsreaktionen[1]). Man koche kleine Proben der Salze mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure. Flavosalze: grüner Niederschlag von Praseosalz unter Blaufärbung der Lösung; Croceosalze: Mattroter Niederschlag von Chloronitritotetramminkobaltichlorid.

Zur Darstellung etwas grösserer Mengen verwende man je $^1/_2$ g der Salze und 10 ccm konzentrierte Salzsäure. Nach 12 Stunden saugt man ab, wäscht mit halbverdünnter Salzsäure und Alkohol nach. Ausbeute je 0·4 g. Das Chloronitritotetramminkobaltsalz löst sich leicht in 35 ccm kaltem Wasser und krystallisiert auf Zusatz von 70 ccm konzentrierter Salzsäure aus dem Filtrate. Das leicht zersetzliche Praseosalz kann durch schnelles Auflösen in etwa 200 ccm kaltem Wasser, Abkühlen des Filtrats mit einer Kältemischung und langsame Zugabe von 70 ccm konzentrierter Salzsäure umkrystallisiert werden.

Nr. 139. Trinitritotriamminkobalt, $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$[2])

Eine Lösung von 45 g krystallisiertem Kobaltchlorid in 125 ccm Wasser wird vereinigt mit einer kalt bereiteten Lösung von 50 g Ammoniumchlorid und 67 g Natriumnitrit in 375 ccm Wasser und 250 ccm 20%ige Ammoniaklösung. Durch die Mischung wird während vier Stunden ein kräftiger Luftstrom gesaugt (vgl. Nr. 107). Man verteilt die dicke, braune Lösung in drei Abdampfschalen und lässt sie drei Tage lang im Freien oder unter dem Abzuge stehen. Die dabei ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat fast chlorfrei abläuft. Ausbeute etwa 35 g.

Das Rohprodukt wird auf zwei Filter verteilt und mit 1—$1^1/_4$ Liter heissem, essigsäurehaltigem Wasser ausgezogen; aus den klaren Filtraten krystallisieren etwa 20 g gelbe bis gelbbraune Krystalle von reinem Trinitritotriamminkobalt. Ausbeute 20—25 g.

Die Lösung des Stoffes ist ein Nichtleiter der Elektrizität und gibt keine Fällungen mit Mercurichlorid, Oxalaten oder Chromaten.

---

[1]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **5**, 195—196 (1894).
[2]) S. M. Jörgensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **17**, 475 (1898).

Nr. 140. Hexamminchrominitrat, $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ und Chloropentamminchromichlorid, $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ [1])

Wasserfreies Chromichlorid addiert in Berührung mit flüssigem Ammoniak teils sechs, teils fünf Moleküle Ammoniak. Durch kaltes Wasser wird das gebildete Hexamminsalz leicht gelöst und aus dem Filtrate durch Salpetersäure als Nitrat gefällt. Das zurückbleibende Chloropentamminchlorid wird durch geeignetes Umkrystallisieren gereinigt [2]).

Chloropentamminchromichlorid, Chloropurpureochromchlorid, ist ein vortreffliches Beispiel dafür, dass es für die charakteristischen Eigenschaften komplexer Verbindungen bisweilen weniger auf die in der Verbindung enthaltenen Elemente, als auf den Typus der Zusammensetzung ankommt. Das Chloropurpureochromichlorid ähnelt so ausserordentlich dem Chloropurpureokobaltichlorid, dass es einer Zerstörung der Stoffe bedarf, um die Verschiedenheit der darin enthaltenen Metalle festzustellen.

Das Ammoniak wird durch Erhitzen von 500 g konzentrierter Ammoniaklösung auf einem Baboschen Siedetrichter entwickelt, in zwei Trockentürmen mit Kalk und einem U-Rohre mit Natriumhydroxydstücken getrocknet und in einem Erlenmeyerkolben verdichtet, der mit 8 g fein zerriebenem, wasserfreiem Chromichlorid (Nr. 43) beschickt ist. Als Kältemischung (Temperatur etwa —80°) dient ein Brei aus Kohlensäureschnee und Äther, der sich in einem in ein zweites gehängten Becherglase befindet und durch die zwischen den Glaswandungen eingeschlossene, isolierende Luftschicht gegen Erwärmung von aussen gut geschützt ist. Wenn sich das Chromchlorid mit dem verflüssigten Ammoniak zu einer rötlichbraunen, mit überschüssigem Ammoniak bedeckten Masse umgesetzt hat, unterbricht man den Versuch und lässt den Überschuss in einer Schale wegdampfen. Der Rückstand wird mit 30 ccm eiskaltem Wasser verrieben, abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat rötlich abfliesst. Aus dem Filtrate wird durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure Luteochromnitrat gefällt, das mit wenig, durch einige Tropfen Salpetersäure angesäuertem Wasser warm gelöst und durch Salpetersäurezusatz aus dem Filtrate krystallinisch gefällt werden kann. Ausbeute etwa 7 g.

Der rote, aus Chloropurpureochromchlorid bestehende Rückstand wird in einem Becherglase mit konzentrierter Salzsäure aufgekocht, nach dem Abkühlen mit Wasser vermischt, abgesaugt und mit wenig kaltem Wasser gewaschen; dann wird er in 400—500 ccm Wasser von 50°,

---

[1]) O. Christensen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **4**, 229 (1893).

[2]) Über eine Methode zur Darstellung von Chloropurpureochromichlorid ohne Zuhilfenahme von flüssigem Ammoniak; vgl. O. Christensen, Journ. f. prakt. Chemie (2) **23**, 54 (1881) und S. M. Jörgensen, Journ. f. prakt. Chemie (2) **20**, 105 (1879).

das mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, möglichst schnell gelöst, die Lösung sofort durch ein grosses Faltenfilter filtriert und mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt. Das in schön roten Krystallen ausfallende Salz wird nach einer Stunde abgesaugt, mit halbverdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 5 g.

Überführung von Luteosalz in Chloropurpureosalz. Eine Lösung von Hexamminchrominitrat in der elffachen Gewichtsmenge heissen Wassers wird mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure vermischt und $^1/_2$—1 Stunde in schwachem Sieden erhalten. Das dabei ausgeschiedene Chloropentamminchromichlorid wird nach dem Abkühlen, wie eben beschrieben, isoliert.

Nr. 141. Grünes Magnussches Salz, $[Pt(NH_3)_4]PtCl_4$

Das von Magnus entdeckte grüne Salz, dem nach der Wernerschen Nomenklatur der rationelle Name Tetramminplatochloroplatinit zukommen würde, entsteht durch Fällen einer Lösung von Platochlorwasserstoffsäure mit Ammoniak oder durch Fällen einer Lösung von Tetramminplatochlorid mit Platochlorwasserstoffsäure.

Man reduziert vorsichtig eine heisse Auflösung von 2 g käuflichem Platinchlorid, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, in ca. 7 ccm Wasser durch portionsweise, zuletzt tropfenweise zugefügte, verdünnte Schwefligsäurelösung; man warte jedesmal das Verschwinden des Geruchs nach Schwefeldioxyd ab, was zum Schlusse ziemlich lange dauert, und prüfe vor einem neuen Zusatze, ob ein herausgenommener Tropfen der rotgelben Lösung, auf einem Uhrglase mit Ammoniumchlorid zusammengebracht, noch eine Fällung erzeugt. Ein Überschuss an schwefliger Säure würde unter Entfärbung der Lösung zur Bildung von platoschwefliger Säure führen[1]. Entsteht mit Ammoniumchlorid kein oder fast kein Niederschlag mehr, so erhitzt man die Lösung von Platochlorwasserstoffsäure zum Sieden und scheidet durch Zusatz von überschüssiger, konzentrierter Ammoniaklösung das Magnussche Salz in dunkelgrünen Nädelchen ab; beim Abkühlen vermehrt sich die Fällung noch, und es sammelt sich bisweilen über dem schnell sich zu Boden setzenden Salze noch ein wenig einer gelblichen, krystallinischen Substanz, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (?), an, die durch Abschlämmen mit Wasser leicht entfernt werden kann. Man

---

[1] Man kann aus der entfärbten Lösung Ammoniumplatosulfit, $(NH_4)_6[(SO_3)_4Pt] \cdot H_2O$, in Substanz gewinnen, wenn man die mit Ammoniak alkalisch gemachte Lösung auf ca. 10 ccm einengt (Wasserbad), filtriert, das verdampfte Ammoniak durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Ammoniaklösung ersetzt und mit Alkohol fällt. Schöne weisse Nadeln. J. Liebig, Pogg. Ann. 17, 108 (1829).

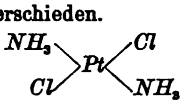
reinigt das Präparat durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther. Die Ausbeute ist gering (ca. 0·25 g), da der Hauptteil des Platins sich als Tetramminplatochlorid in der Mutterlauge befindet. Man fällt die Mutterlauge mit dem dreifachen Volumen Alkohol, löst den abgesaugten, mit Ammoniumchlorid verunreinigten Niederschlag in 30 ccm Wasser und fällt die Lösung siedend heiss mit Platochlorwasserstoffsäure, die durch Reduktion von 1 g gelöstem Platinchlorid in der vorher beschriebenen Weise bereitet war, solange noch ein grüner Niederschlag entsteht. Die zweite Fällung des Magnusschen Salzes ist meist feinkrystallinischer und heller. Die Gesamtausbeute beträgt ca. 1·3 g (ber. 1·7 g).

Nr. 142. Tetramminplatochlorid, $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$

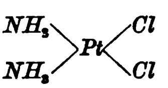
Das als Zwischenprodukt bei dem vorigen Präparate auftretende Salz kann durch längere Einwirkung von Ammoniak auf das Magnussche Salz rein erhalten werden. 1 g Magnussches Salz wird in einem kleinen Kölbchen mit 40 ccm konzentrierter Ammoniaklösung am Rückflusskühler ein bis zwei Stunden gekocht, bis — eventuell nach Zusatz von weiteren 20 ccm Ammoniaklösung — fast alles in Lösung gegangen ist. Man dampft die filtrierte, mit dem vierfachen Volumen Alkohol versetzte Lösung auf dem Wasserbad ein, entfernt die sich dabei ausscheidende bräunliche Trübung durch nochmaliges Filtrieren und überlässt die Lösung der Krystallisation. Die abgeschiedenen Krystalle werden auf einem porösen Tonteller von Mutterlauge befreit und unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Man erhält rein weisse Nädelchen in einer Ausbeute von etwa 0·3 g.

Nr. 143. Die beiden isomeren Verbindungen, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$

Die zwei isomeren Verbindungen von der Formel $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ werden (vgl. S. 155) nach der alten Bezeichnung als Chlorid der zweiten Base von Reiset und als Salz von Peyrone, nach der Blomstrandschen Bezeichnung als Platosamminchlorid und Platosemidiamminchlorid und nach Werner als 1, 3 oder trans-Diammindichloroplatin und 1, 2 oder cis-Diammindichloroplatin unterschieden.



Platosamminchlorid, trans-Verbindung



Platosemidiamminchlorid, cis-Verbindung

1. Chlorid der zweiten Base von Reiset. Etwa 0·3 g Tetramminplatochlorid (vgl. Nr. 142) werden in einem Probierglase, in dem ein Thermometer steht, im Paraffinbade (Becherglas) auf 250° erhitzt. Sollte zuerst etwas Wasser abgegeben werden, so unterbricht man den Ver-

such und wischt die hochdestillierten Tropfen mit einem Filtrierpapierfidibus fort. Man setzt das Erhitzen dann fort, bis Ammoniak entweicht, die Substanz sich tiefer zu färben und sich oben etwas schwarzes Platin am Glase festzusetzen beginnt. Dauer ca. 20 Minuten. Die graugelbe Masse wird in einem Bechergläschen mit 20 ccm siedendem Wasser ausgezogen; aus der von dem schwarzen Rückstande heiss abfiltrierten, hellgelben Lösung fallen beim Abkühlen verfilzte, hellgelbe Nädelchen, die durch Absaugen und Waschen mit Alkohol und Äther gereinigt und dann getrocknet werden. Ausbeute ca. 0·1 g.

2. Peyronesches Salz. Eine Lösung von Platochlorwasserstoffsäure, die nach Nr. 141 aus 1 g käuflichem Platinchlorid durch Reduktion bereitet ist, wird auf etwa 2 ccm eingeengt und in der Wärme mit konzentrierter Ammoniumcarbonatlösung neutralisiert; man fügt dann noch mehr Ammoniumcarbonatlösung hinzu, so dass das Volumen der Lösung etwa 15 ccm beträgt. Kocht man nun auf, so tritt ein Farbumschlag von Dunkelrotbraun in kräftig Gelb ein, wobei sich gleichzeitig grünes Magnussches Salz abscheidet. Man filtriert die siedend heisse Lösung, saugt die sich aus dem Filtrate beim Erkalten abscheidenden gelben Krystalle sofort ab, trocknet sie mit Alkohol und Äther und krystallisiert sie im Probierglase aus wenigen Kubikzentimetern siedenden Wassers um, wodurch sie völlig von Magnusschem Salze befreit werden. Ausbeute weniger als 0·1 g.

Unterschiede der Isomeren: 1. ist hellstrohgelb gefärbt, die Mutterlauge farblos. 2. ist tiefer gelb gefärbt und leichter in Wasser löslich. Die Mutterlauge ist gelb gefärbt.

Hydrate

Hydrate, die beim Auskrystallisieren aus wässeriger Lösung entstehen, sind in ihrer Zusammensetzung von der Temperatur und der Konzentration der Lösung abhängig. Zu einer systematischen Feststellung der Hydratisierbarkeit einer Verbindung und des Existenzgebietes der Hydrate gelangt man auf Grund der Lehre von den heterogenen Gleichgewichten auf folgenden Wegen:

1. Thermische Analyse. Bestimmt man die Gefrierpunkte einer wässerigen Salzlösung mit wachsender Konzentration der Lösung und trägt die erhaltenen Punkte als Ordinaten in ein Koordinatensystem, dessen Abszissen die in Prozenten ausgedrückten Konzentrationen der Lösung sind, so erhält man eine vom Gefrierpunkte des reinen Wassers an nach dem Raoult-van't Hoffschen Gesetze abfallende Kurve *AC* (vgl. Fig. 22). Die höchst konzentrierten Lösungen sind umgekehrt als Lösungen von Wasser in Salz aufzufassen; man erhält also in diesem Gebiete entsprechend bei fortschreitender Zunahme des Wassers im Gemische eine vom Gefrierpunkte (Schmelzpunkte) des reinen Salzes abfallende Kurve *BC*. In dem Gebiete der ersten Kurve scheidet sich beim Krystallisieren der Mischung die als

Lösungsmittel dienende Komponente, also Wasser, als Eis, zuerst aus; in dem Gebiete der zweiten Kurve wird beim Erstarren zuerst das als Lösungsmittel dienende Salz fest. Der Schnittpunkt (C) beider Kurven, der „eutektische" Punkt, ist dadurch ausgezeichnet, dass in ihm Eis und festes Salz gleichzeitig, in inniger, „eutektischer" Mischung auskrystallisiert. Derartige Gemische, die man auch als „Kryohydrate" bezeichnet, benutzt man, da ihre Erstarrungstemperatur konstant und niedriger ist als die des Wassers, zur Erzeugung gleichbleibender Temperaturen unter Null Grad.

Bildet Salz und Wasser miteinander eine chemische Verbindung, so sind die beiden Systeme, einmal Wasser/Hydrat und zweitens Hydrat/wasserfreies Salz, gesondert nach demselben Prinzipe, wie eben, zu betrachten. Man erhält, wenn, wie oben, die Konzentrationen von Salz in Wasser als Abszissen dienen, ein doppeltes Kurvenpaar mit zwei eutektischen Punkten. In dem Gefrierpunkte des reinen Hydrats stossen die beiden mittleren Kurven zu einem Maximum zusammen (Fig. 23). Es ist ersichtlich, dass man bei Bestimmung der Gefrierpunkte einer vollständigen

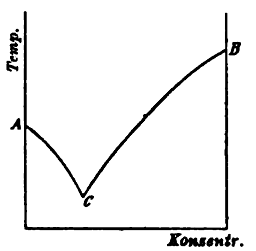


Fig. 22.
Thermische Analyse, Erstarrungspunkt-Kurve

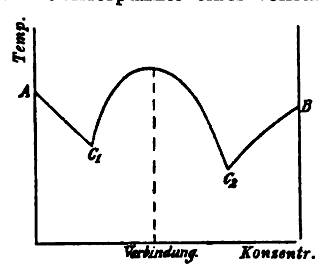


Fig. 23.
Thermische Analyse, Erstarrungspunkt-Kurve

Mischungsreihe von Salz und Wasser umgekehrt aus dem Auftreten eines Maximums auf das Vorhandensein eines Hydrats schliessen und gleichzeitig die Zusammensetzung des Hydrats ablesen kann, wenn man vom Maximum das Lot auf die Abszissenachse fällt. Mehrere Maxima entsprechen natürlich mehreren Hydraten. Auf diesem Wege sind z. B. von B. Roozeboom[1]) beim Ferrichlorid die Hydrate $2FeCl_3 \cdot 4H_2O$, $2FeCl_3 \cdot 5H_2O$, $2FeCl_3 \cdot 7H_2O$, $2FeCl_3 \cdot 12H_2O$ nachgewiesen worden.

Die Anwendbarkeit der Methode ist, wie sich schon aus ihrer Herleitung ergibt, nicht nur auf Salz—Wassergemische beschränkt, sondern kann sehr allgemein zum Aufsuchen von Verbindungen benutzt werden und hat besonders auf dem Gebiete der Legierungen hohe Bedeutung erlangt[2]).

2. Tensionsanalyse. Ein krystallwasserhaltiges Salz, das sich im Gleichgewichte mit Wasserdampf befindet, kann analog wie die Ammoniakverbindungen (S. 152) abgebaut werden. Entweder ermittelt man bei konstanter Temperatur die Dampfdrucke von Salz verschiedenen Wassergehalts und trägt die bei den Einzelversuchen ermittelten Tensionen als Ordinaten zu den als Abszissen aufgetragenen Prozenten Wasser in der Mischung ein; bildet das Salz verschiedene Hydrate, so bleibt der Wasserdampfdruck über dem Hydratgemische so lange konstant, als das höchste der jeweils möglichen Hydrate noch vorhanden ist. Eine zweite, niedriger

[1]) B. Roozeboom, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 477 (1892).

[2]) G. Tammann, Zeitschr. f. anorg. Chemie **37**, 303 (1903); **45**, 24; **47**, 289 (1905) u. a.

liegende Horizontale entspricht der Tension des zweiten Hydrats und so fort (vgl. Fig. 24). Die Wasserdampftensionen wasserhaltigen Cuprisulfats sind in der folgenden Tabelle gegeben:

$CuSO_4 \cdot 4{\cdot}5 H_2O$	46·3 mm
$CuSO_4 \cdot 3{\cdot}5 H_2O$	47·1 „
$CuSO_4 \cdot 2{\cdot}5 H_2O$	29·9 „
$CuSO_4 \cdot 1{\cdot}5 H_2O$	29·7 „
$CuSO_4 \cdot 0{\cdot}5 H_2O$	4·4 „

Daraus ist (vgl. die Kurve) auf die Existenz der folgenden Hydrate zu schliessen: $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$; $CuSO_4 \cdot 3 H_2O$; $CuSO_4 \cdot 1 H_2O$. Der Dampfdruck des Pentahydrats beträgt etwa 46 mm und bleibt, unabhängig von der vorhandenen Masse Pentahydrat, konstant, bis alles verbraucht ist. Dann stellt sich der Dampfdruck des Trihydrats (etwa 30 mm) ein und bleibt wieder, unabhängig von seiner Masse, konstant, bis es völlig in Monohydrat (Dampfdruck etwa 4·5 mm) übergegangen ist[1]).

Die andere Möglichkeit zur Tensionsanalyse besteht (vgl. S. 152) in der Ermittlung der Zersetzungstemperatur bei konstantem Wasserdampfdrucke. Annähernde Zahlen werden auch erhalten, wenn man die Temperatur misst, bei welcher in beliebiger, indifferenter Atmosphäre Wasser abgegeben wird. So verliert Kupfersulfat das letzte Molekül Wasser erst bei 220—240°, wodurch man, da das übrige Wasser schon viel früher fortgeht, schon längst auf die Existenz eines bestimmten Monohydrats aufmerksam geworden war.

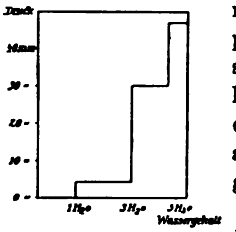


Fig. 24.
Zersetzungsdrucke der Cuprisulfathydrate

Nach beiden Untersuchungsmethoden beobachtet man eine kontinuierliche Wasserabgabe bei wachsender Temperatur, bzw. sinkendem Drucke, wenn das Wasser nicht chemisch, sondern durch Adsorption gebunden ist (vgl. S. 31 und 34).

Die Frage, in welcher Weise sich das Wasser mit den Salzbestandteilen vereinigt, kann nur in einzelnen Fällen beantwortet werden. Zweifellos gehört es in gewissen Metallammoniaksalzen dem komplexen, positiven Bestandteile des Salzes an, wie in dem betreffenden Abschnitte des näheren gezeigt ist (vgl. auch Nr. 134). Aller Wahrscheinlichkeit nach ist es ferner in solchen hydratischen Salzen als Komplexbildner an das Metall angelagert, die mit den Metallammoniaksalzen schon durch ihre stöchiometrische Zusammensetzung nahe verwandt sind[2]). Ein Beispiel bildet das dem Tetrammincuprisulfate entsprechende Cuprisulfathydrat (Nr. 126) und das krystallwasserhaltige Chromichlorid, das man in Analogie zu den Hexamminsalzen (Nr. 140) setzen kann:

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3 \quad [Cr(NH_3)_5H_2O]Cl_3 \quad [Cr(H_2O)_6]Cl_3.$$

Mit dieser Anschauung steht im Einklange, dass die Zahl der angelagerten Wassermoleküle in vielen Fällen, den Koordinationszahlen entsprechend, sechs und vier beträgt. Als erschöpfend kann jedoch eine Auffassung krystallwasserhaltiger Verbindungen als solcher mit komplexem Kation nicht bezeichnet werden, da u. a. unzweifelhaft auch die negativen Bestandteile der Stoffe an der Wasserbindung beteiligt sind.

---

[1]) Vgl. dazu van't Hoff, Vorlesungen Bd. I, 55 (1898).

[2]) A. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie 3, 285 (1893). Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. Braunschweig 1905.

Wieviel und in welcher Art Wasser in Lösung an Ionen gebunden ist, ist nicht sicher bekannt. Dass aber die Ionen hydratisiert sind, wird durch zahlreiche Tatsachen wahrscheinlich gemacht[1]).

Nr. 144. Schmelzpunktsmaximum bei Magnesiumnitrathexahydrat; Eutekticum zwischen Bariumchloriddihydrat und Wasser

I. Das Gefrierpunktsdiagramm der Mischungsreihe von wasserfreiem Magnesiumnitrat und Wasser zeigt für die Zusammensetzung, die einem Hexahydrate entspricht, ein sehr ausgeprägtes Maximum. Man kann sich mit geringen Hilfsmitteln eine Übersicht über diese Verhältnisse und über die Art der thermoanalytischen Beweisführung verschaffen, wenn man von dem mit sechs Molekülen Wasser krystallisierenden Magnesiumnitrat ausgeht, den Schmelzpunkt bestimmt und dann einerseits durch Eintragen von Wasser die der Lösung von Wasser in Hexahydrat entsprechende Kurve ermittelt und in einer zweiten Versuchsreihe durch Eintragen von wasserärmerem Magnesiumnitrat den Kurvenast des Schmelzpunktsdiagramms bestimmt, der die Löslichkeit von Magnesiumnitratanhydrid in Hexahydrat darstellt. Die Kurvenäste stossen im Hexahydrate zu einer scharfen Spitze zusammen[2]). Meistens findet man in der Chemie der Hydrate wenig ausgeprägte Maxima oder sog. „verdeckte" Maxima. Näheres über verdeckte Maxima vgl. in den einleitend angegebenen Arbeiten von Tammann. Eine kritische Zusammenstellung aller bekannten Gleichgewichte zwischen Wasser und unorganischen Stoffen enthält die von W. Meyerhoffer bearbeitete Tabelle 176 in Landolt-Börnsteins Physikalisch-chemischen Tabellen, 3. Aufl., 1905.

Die Versuchsanordnung ist ähnlich, wie bei den Gefrierpunktsbestimmungen nach Beckmann[3]), nur viel einfacher, da bei den in Frage kommenden sehr grossen Gefrierpunktsdifferenzen eine Genauigkeit von 1—2° völlig ausreicht. Zur Aufnahme der Substanz genügt ein ca. 2—2·5 cm weites, 19 cm langes Probierglas, als Thermometer ein bis ca. 120° in ganze Grade geteiltes Instrument; ein Luftmantel ist überflüssig; als Rührer kann im Notfalle ein entsprechend gebogener, dünner Glasstab oder Eisendraht dienen; doch ist ein solcher aus starkem Platindrahte, wie beim Beckmannschen Apparate, vorzuziehen. Als Heizbad, bzw. Abkühlungsbad benutzt man zwei Bechergläser von 300—400 ccm Inhalt mit flüssigem Paraffin („Paraffinum liquidum"). Zum Umrühren der Bäder dienen Rührer aus starkem Eisendrahte. Alle Wägungen sind auf der Tarierwage auf zwei bis höchstens drei Ziffern genau auszuführen.

Man beschickt das Probierglas mit ca. 12 g Magnesiumnitrathexahydrat, schliesst es mit einem Stopfen, der Thermometer und Rührer

---

[1]) E. Baur, Von den Hydraten in wässeriger Lösung. Ahrenssche Sammlung VIII, 1903. W. Biltz, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 185 (1902).

[2]) R. Funk, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 395 (1899).

[3]) Vgl. H. Biltz, Die Praxis der Molekelgewichtsbestimmung, Berlin 1898, S. 56.

trägt, taucht das Ganze in das Heizbad und erwärmt zuerst schnell, dann von 70° ab langsam. Man beobachtet den Schmelzpunkt der Substanz, erstens an dem Verschwinden der Krystalle und ferner an der Konstanz der sich einstellenden Schmelztemperatur (89°). Dann wird auf 110—120° erhitzt, das Heizbad gegen das auf ca. 90° eingestellte „Abkühlungsbad" vertauscht und beobachtet, wann wieder Krystallbildung eintritt, und die Temperaturkonstanz erreicht wird; der Punkt, an dem die Krystalle wiederkehren oder verschwinden, lässt sich durch einige Wiederholungen recht scharf bestimmen. Dann tropft man aus einer gewogenen Einfüllpipette oder in Ermanglung einer solchen aus einer gewogenen kleinen Spritzflasche 1—2 g Wasser, deren Menge durch Zurückwägung genauer festzustellen ist, zur Substanz, mischt die Masse gut durch, schmilzt und beobachtet wieder den Punkt der beginnenden Krystallabscheidung: er liegt beträchtlich tiefer; man stelle etwa drei bis vier weitere Versuche an und verfolge die Kurve bis auf die Zimmertemperatur herunter. Das Abkühlungsbad soll etwa 10° kälter, das Heizbad 10° wärmer als die zu messende Temperatur, die man durch einen ersten rohen Versuch ermittelt, liegen. Bei höheren Wasserkonzentrationen werden die Haltepunkte unscharf, aber die Trübung der Flüssigkeit durch Krystallabscheidung bleibt gut zu beobachten.

Zur Festlegung eines Stückes der Kurve „Magnesiumnitratanhydrid gelöst in Hexahydrat" befreit man zunächst eine gewogene Menge (etwa 30 g) Hexahydrat in einer offenen Schale durch fünf- bis sechsstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von einem Teile des Krystallwassers, bis der Gewichtsverlust etwa 10 % beträgt. Man giesst die sirupöse Flüssigkeit noch warm in eine Porzellanreibschale, durchmischt und zerkleinert die Masse während des Erstarrens, zerreibt das steinharte, porzellanartige Produkt und ermittelt seinen Wassergehalt durch Verglühen einer gewogenen Probe zu MgO. Die Bestimmungen werden wie oben beschrieben vorgenommen; man trägt jedesmal 1—3 g des wasserarmen Hydrates ein, löst es durch Schmelzen der Masse und beobachtet den Punkt der beginnenden Krystallabscheidung beim Abkühlen. Höher konzentrierte Flüssigkeiten sind leicht etwas sirupös und durch Luftblasen getrübt, und die Punkte somit unscharf; doch genügt es, bis ca. 70° herab zu beobachten.

Zur Konstruktion des Schmelzpunktsdiagramms berechnet man für jeden Versuch die in der Mischung insgesamt vorhandene Menge Magnesiumnitratanhydrid einerseits, Wasser anderseits und daraus, wieviel Prozente Anhydrid in 100 g der Mischung vorlagen. Diese Werte

bilden die Abszissen, die beobachteten Temperaturen die Ordinaten. Man erhält eine zwischen ca. 42 und 58% von 18 bis 89° steigende, zwischen 58 und 65% von 89 bis 70° abfallende Kurve. Das Maximum entspricht dem Hexahydrate, wodurch thermoanalytisch seine Existenz als Verbindung erwiesen ist.

II. Die Vervollständigung des Magnesiumnitrathexahydrat / Wasser-Diagramms bis zum Schmelzpunkte des Eises würde die Existenz eines zweiten Magnesiumnitrats mit neun Molekülen Wasser und bei ca. —29° einen eutektischen Punkt zwischen diesem und reinem Wasser anzeigen. Bequemer unterrichtet man sich über die eutektischen Erscheinungen an dem Systeme Bariumchloriddihydrat / Wasser.

Man füllt in den vorher beschriebenen kleinen Apparat 10 ccm Wasser, bestimmt zuerst den Gefrierpunkt, trägt dann von Versuch zu Versuch, auf zwei Ziffern genau gewogen, je etwa 1 g feingepulvertes, krystallisiertes Bariumchlorid ein und ermittelt die Gefrierpunkte der Lösungen mit einem von — 20 bis 100° in ganze Grade geteilten Thermometer. Als Kältebad dient zunächst eine Eis-Kochsalzmischung. Der Erstarrungspunkt ist sehr gut an der Konstanz der Temperatur zu erkennen; meistens tritt vorher eine Unterkühlung bis zu 0·5° ein, die durch starkes Rühren aufzuheben ist. Wenn Temperaturgleichgewicht erreicht ist, hebt man das Probierglas aus der Kältemischung, um das Aussehen des abgeschiedenen Bodenkörpers zu prüfen. Reines Wasser zeigt meist eine Eiskruste und grössere Eisnadeln, die Lösungen fein verteilte Eisflitter. Gelangt man etwa mit dem dritten Versuche in die Nähe des eutektischen Punktes, so sinkt bei längerem Verweilen in der Kältemischung das Thermometer von dem ersten Erstarrungspunkte auf einen zweiten Haltepunkt bei —8·4°, und gleichzeitig scheiden sich undurchsichtige weisse Massen des Kryohydrats von Eis und Bariumchloriddihydrat ab. Beim nächsten Versuche schnellt dann der Erstarrungspunkt rapid in die Höhe, man befindet sich jetzt in dem Gebiete, in dem das Salz als Lösungsmittel für Wasser dient; als Bodenkörper scheidet sich jetzt das sehr deutlich von dem Eise zu unterscheidende Bariumchloriddihydrat aus; gleichzeitig wird der Haltepunkt des Thermometers unscharf, weil die Lösungswärme des Salzes geringer ist, als die Schmelzwärme des Eises; man kann indessen recht scharf, wie bei der Magnesiumnitratreihe, den Beginn der Krystallisation messen, zumal bei den hier auftretenden Temperaturen als Kühlbäder, Eiswasser, Wasser von Zimmertemperatur oder schliesslich Paraffinbäder statt der undurchsichtigen Kältemischung zu benutzen sind. Man kontrolliere durch mehrere Wiederholungen und lasse jedesmal einen kleinen Krystall des Bariumsalzes als Impfmaterial ungelöst. Es genügt, die Kurve durch drei bis

vier Versuche bis etwa 70° zu verfolgen. Die Temperaturbestimmungen werden in dem ersten Gebiete — auf der „Eiskurve" — auf 0·1°, in dem zweiten Gebiete — auf der „Löslichkeitskurve" — auf 1—2° genau.

Die Konstruktion der Kurve geschieht wie oben. Zwischen 0 und 24% $BaCl_2$ sinkt die Erstarrungstemperatur von 0° bis —8·4°; zwischen 24% und ca. 33% steigt sie von —8·4 bis über +70°. Ist der eutektische Punkt selbst in der Serie nicht getroffen, so findet man ihn leicht als Schnittpunkt der beiden Kurvenäste.

Nr. 145. Calciumsulfathemihydrat[1])

Der natürliche Gips besteht aus Calciumsulfatdihydrat. Bei höherer Temperatur verliert er entsprechend der mit steigender Temperatur steigenden Tension $1^1/_2$ Moleküle Wasser: „Brennen des Gipses". Die Tension des Hydratwassers erreicht bei 101·45° Atmosphärendruck und bei 107° den Druck von 970 mm, denselben, den flüssiges Wasser bei der gleichen Temperatur besitzt. In einem geschlossenen Rohre würde demnach Dihydrat mit Wasser bis 107° koexistieren; bei einer höheren Temperatur würde es in Hemihydrat, $CaSO_4 \cdot {}^1/_2 H_2O$ und Wasser zerfallen, die sich bei einer niedrigeren Temperatur wieder vereinigen würden. In Analogie mit der Erscheinung der Umwandlung allotroper Modifikationen bezeichnet man auch hier den Temperaturpunkt, bei dem die Reaktion reversibel ist, als Umwandlungspunkt.

Die Entwässerung des Gipses wird technisch ausgeführt, indem Gipspulver in eisernen Kesseln unter Umrühren auf etwa 130° erhitzt wird. Das Produkt ist der gewöhnliche gebrannte Gips. Wird gebrannter Gips unter 107° mit Wasser in Berührung gebracht, so nimmt er Wasser auf und bildet das Dihydrat, das zu einer zusammenhängenden Nadelmasse krystallinisch erstarrt. Hierauf beruht das Gipsgiessen.

Die Entwässerung zu Hemihydrat geht auch bei niedrigerer Temperatur als 107° vor sich, wenn der Dampfdruck des gleichzeitig vorhandenen Wassers durch Beimengungen herabgedrückt wird; unter einer gesättigten Kochsalzlösung bei 77°, unter gesättigter Magnesiumchloridlösung schon bei etwa 11°. Recht schnell gelingt sie auch durch Erwärmen von Gips mit Salpetersäure der Dichte 1·4 auf dem Wasserbade.

Aus einer wässerigen Lösung von 50 g krystallisiertem Calciumchlorid wird mit 120 ccm 2-norm. Schwefelsäure Calciumsulfatdihydrat gefällt, durch Dekantieren mit Wasser, zuletzt mit etwas Alkohol ausgewaschen und im Wasserdampftrockenschranke getrocknet. Feine, zugespitzte Nädelchen (Mikroskop!). Davon werden 20 g mit 50 ccm konzentrierter Salpetersäure (D. 1·4) zu einem dicken Brei gemischt und auf siedendem Wasserbade unter gelegentlichem Umschwenken erhitzt.

---

[1]) Vgl. J. H. van't Hoff, Zinn, Gips und Stahl, Vortrag. München 1901, R. Oldenbourg. — J. H. van't Hoff, E. F. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert, G. Just, Zeitschr. f. physik. Chemie 45, 257 (1903).

Man verfolge die Umwandlung, indem man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Mischung herausnimmt und zwischen Objektträger und Deckglas unter dem Mikroskope betrachtet: nach etwa zehn Minuten sind die feinen, zugespitzten Nadeln verschwunden, und derbe Prismen mit rechteckigem Umrisse entstanden; gleichzeitig ist der Brei dünnflüssig geworden. Nach $^1/_2$ Stunde kühlt man ab, lässt absitzen, giesst die Flüssigkeit möglichst ab, schwenkt den Rückstand mit etwas halbverdünntem Alkohol um und saugt sofort ab. Das Filtrat wird weggegossen, der Niederschlag dann mit Alkohol gewaschen und im Wasserdampftrockenschranke getrocknet. Ausbeute fast quantitativ.

Man bestimme den Wassergehalt durch Erhitzen einer gewogenen Probe bis zum schwachen Glühen. Hemihydrat enthält 6·2 % Wasser.

Das so gewonnene Halbhydrat erhärtet mit Wasser langsamer als käuflicher Gips, da es verhältnismässig grosskrystallinisch ist. Man verrühre die Hälfte mit Wasser zu einem dicken Brei und lasse stehen, bis nach etwa $^1/_2$ Stunde Erstarrung zu beobachten ist. Den dabei statthabenden Vorgang erkennt man vortrefflich, wenn man gleichzeitig einen Tropfen der frischen Mischung zwischen Objektträger und Deckelglas bringt: nach etwa 20 Minuten sieht man feine Nadeln des Dihydrats entstehen, die sich vom ersten Entstehen ab rasch vermehren, während die derben Prismen des Halbhydrats entsprechend verschwinden. Gleichzeitig mit der Bildung der Nädelchen unter dem Mikroskope erhärtet die grössere Probe. Man vergleiche die ähnliche Umwandlung des Kaliumbleijodids Nr. 105. Die andere Hälfte Halbhydrat befeuchtet man mit alkoholhaltigem Wasser: diese Mischung erhärtet viel langsamer, weil der Dampfdruck des Wassers durch den Alkohol herabgedrückt wird.

Nr. 146. Hydrate des Natriumsulfats. Übersättigte Lösungen

Die Löslichkeit des gewöhnlichen krystallisierten Natriumsulfats, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, nimmt mit der Temperatur stark zu, kann aber nur bis 32·4° verfolgt werden, da bei dieser Temperatur vollständige Entwässerung des Dekahydrats (des Bodenkörpers) eintritt. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes zeigt die Eigentümlichkeit, mit steigender Temperatur abzunehmen, so dass also Lösungen von 32·4° an Natriumsulfat maximal gesättigt sind. Aus einer gesättigten Lösung von Natriumsulfat scheidet sich demnach beim Einengen bei einer Temperatur über 32·4° wasserfreies Salz ab; unter 32·4° scheidet sich das Dekahydrat ab; doch bleiben die Lösungen leicht übersättigt, wenn man ein Animpfen mit Dekahydrat (etwa durch Staub) verhindert. Lässt man solche übersättigte Lösungen kalt stehen, so scheidet sich ein anderes Hydrat, $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$, freiwillig ab. Da dies aber leichter löslich als

das Dekahydrat ist, so ist die über den Heptahydratkrystallen stehende Lösung für das Dekahydrat noch übersättigt[1]).

Eine bei 32° bereitete Lösung von 170 g krystallisiertem Natriumsulfat in 75 g Wasser wird zu gleichen Teilen in fünf saubere, frisch mit destilliertem Wasser gespülte Kölbchen filtriert. Man vermeide, dass Tropfen der Lösung an den Kolbenhals kommen, und verschliesse die Kölbchen sofort mit einem Wattebausche. Zwei Kölbchen werden über Nacht oder länger im Eisschranke aufbewahrt, bis sich Heptahydrat in grossen, dicht zusammengelagerten Krystallen, die die Flüssigkeit zum Drittel erfüllen, ausgeschieden hat. Die andern drei Kölbchen enthalten nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur eine dicköligе Lösung; auch bei leichtem Umschwenken bilden sich keine Krystalle. Man impft das erste Kölbchen mit einem Körnchen Natriumsulfat an, worauf von der Impfstelle aus sofort Krystallisation erfolgt, die den ganzen Kolbeninhalt erstarren lässt. Man bringt ferner auf ein Stückchen Filtrierpapier eine Spur Natriumsulfat, bürstet es wieder möglichst vollständig ab und benutzt einen kleinen Teil des Filtrierpapiers zum Animpfen des zweiten Kolbens. Das dritte Kölbchen öffnet man, verschliesst es mit dem mit destilliertem Wasser gewaschenen, also „keimfrei" gemachten Daumen und schüttelt um. Wenn sich am Halse kein Natriumsulfat befand, tritt keine Krystallisation ein, wohl aber, wenn der Daumen nicht keimfrei gewaschen war.

Die beiden ersten Kölbchen, in denen Heptahydrat ausgeschieden war, werden mit einer Spur Dekahydrat angeimpft. Es erstarrt dann die Lösung über dem Heptahydrate zu spiessartigen Krystallen von Dekahydrat: man hat dann in demselben Kolben übereinander beide Hydrate. Bei längerem Stehen eines solchen Kolbens geht das Heptahydrat in das schwerer lösliche Dekahydrat über.

Nr. 147. Umwandlungspunkt des Natriumsulfats,

$$Na_2SO_4 . 10 H_2O \underset{32 \cdot 383^0}{\rightleftarrows} Na_2SO_4 + 10 H_2O$$

Erhitzt man Natriumsulfatdekahydrat mit eingesenktem Thermometer, so bleibt die Temperatur bei 32·383° lange Zeit stehen, weil bei dieser Temperatur die zugeführte Wärme zur Entwässerung des Hydrats verbraucht wird. Kühlt man das über diese Temperatur erhitzte Gemisch von Wasser und Natriumsulfat ab, so bleibt wiederum die Temperatur im Umwandlungspunkte konstant, solange die Hydratisierungswärme ausreicht, die Wärmeabgabe nach aussen zu kompensieren. Vgl. die

[1]) Vgl. die Löslichkeitskurven der drei Salze bei W. Ostwald, Grundlinien der anorg. Chemie 493. Leipzig 1900; J. H. van't Hoff, Vorlesungen I, 58, Braunschweig 1898.

entsprechenden Verhältnisse bei Aggregatzustandsänderungen Nr. 6, S. 14. Man kann dies Verhalten des wasserhaltigen Natriumsulfats dazu benutzen, um sehr genau die Temperatur von 32·383°, z. B. als Fixpunkt für die Thermometrie zu reproduzieren und konstant zu halten, wenn man ein Gemisch von wasserfreiem Salze und Hydrat in eine Umgebung von ungefähr 32—33° bringt. Die Temperatur des Gemisches stellt sich dann sehr lange scharf auf 32·383° ein; denn, liegt die Aussentemperatur darüber, so wird die zugeführte Wärme zur Dehydratisierung verbraucht, liegt sie darunter, so liefert die Hydratisierung die erforderliche Wärme, so dass also ein solches Gemisch einen sehr empfindlichen Wärmeregulator darstellt[1]).

Man löst 100 g krystallisiertes Natriumsulfat in 50 ccm Wasser bei etwa 33° auf, filtriert die Lösung und lässt sie unter Abkühlung mit der Wasserleitung und Umschütteln krystallisieren. Der Krystallbrei wird über einer Glaskugel abgesaugt, einmal mit wenig kaltem Wasser gewaschen und feucht zu dem Versuche verwandt. Man bringt etwa 12 g davon in ein Probierglas von 12 cm Länge und 1·4 cm Durchmesser, steckt ein in $^1/_{10}$- oder $^1/_5$-Grade geteiltes Thermometer hinein, schiebt das Probierglas in ein locker passendes zweites von etwa 15 cm Länge und 1·8 cm Durchmesser und taucht das Ganze, an einem Stative festgeklammert, in ein Becherglas mit ca. 600 ccm Wasser, das auf 35 bis 36° gehalten wird.

Man stellt in dem inneren Probierglase das Gleichgewichtsgemisch her, indem man es zunächst in das warme Wasser selbst taucht, bis der Inhalt zum Teil geschmolzen ist; dann wird es trocken abgewischt und wieder in das als Luftmantel dienende, weitere Probierglas gehängt. Die Umwandlungstemperatur stellt sich dann besonders beim Umrühren schnell ein und hält sich über $^1/_2$ Stunde konstant. Nimmt man das innere Probierglas aus dem Luftmantel heraus und lässt es etwas abkühlen, so stellt sich beim Umrühren wieder dieselbe Temperatur her. Man rühre vor jeder Thermometerablesung um.

Das Anhydrid in der Mischung erkennt man leicht als feines und trübes Krystallpulver neben den grossen Krystallen des Dekahydrats.

Nr. 148. Isomere Chromichloridhydrate, $CrCl_3 \cdot 6H_2O$[2])

Wasserhaltige Chromisalze kommen in einer violetten und einer grünen Modifikation vor. Während die Lösungen der meisten grünen Chromisalze keine krystallisierten Salze geben, lassen sich vom Chlorid beide Formen in Krystallen der gleichen Zusammensetzung $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ gewinnen. Das grauviolette Salz ist insofern normal, als es beim Auflösen in Wasser sein gesamtes Chlor als Ion abspaltet, die Lösung also drei Chlorionen und ein hydratisiertes Chromiion enthält;

[1]) Th. W. Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie 26, 690 (1898); Th. W. Richards, K. L. Mark 43, 465 (1903).

[2]) A. Recoura, Ann. Chim. Phys. (6) 10, 21, 34 (1887).

das grauviolette Salz ist demnach $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$. Die Lösung des grünen Salzes enthält dagegen Chlor komplex gebunden, nach Werner und Gubser[1]) zwei Chloratome; weil es ferner zwei Moleküle Wasser weniger fest gebunden enthält, ist das grüne Chlorid zu formulieren: $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Näheres ist aus der zitierten Arbeit zu ersehen, die auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen den Beweis für die gegebene Erklärung liefert, während, wie Weinland und Koch[2]) gezeigt haben, Fällungen mit Silbersalzen nur qualitativ zur Aufklärung der Verhältnisse dienen.

Darstellung von Rohchlorid. Unter einem Abzuge des Schwefelwasserstoffzimmers werden 100 g Chromsäureanhydrid mit 400 g konzentrierter Salzsäure in einem Kolben zuerst gelinde erhitzt, wobei rote Dämpfe entweichen, und dann gekocht, bis die Lösung rein grün geworden ist, und kein Chlor mehr entweicht; das dauert etwa drei Stunden, während deren, falls erforderlich, etwas Salzsäure nachzufüllen ist. Dann kocht man die Lösung in einer Abdampfschale bis zum Sirup ein, lässt erkalten, streicht die dicke Krystallmasse auf Ton und trocknet schliesslich im Exsiccator über Kalk.

1. Grünes krystallisiertes Chromichlorid. Eine kalt bereitete Lösung von 50 g Rohchlorid in 40 ccm Wasser wird filtriert, mit Eis und etwas Kochsalz gekühlt und unter dauernder Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach mehreren Stunden saugt man den Krystallbrei auf einer Glaskugel, die mit einem dünnen Strang Asbest umgeben ist, ab, wäscht aber nicht aus. Man lässt die Krystalle ein bis zwei Tage im Exsiccator trocknen, verrührt sie dann mit etwas Aceton, das die trockenen Krystalle nicht löst, saugt auf gehärtetem Filtrierpapier ab und wäscht mit Aceton, bis dieses farblos abfliesst. Ausbeute 10—20 g.

Das Präparat löst sich in Wasser zu einer smaragdgrünen Lösung. Wird diese Lösung kalt mit Ammoniak gefällt, und der Chromioxydhydratniederschlag unter Abkühlung wieder in Salzsäure gelöst, so erhält man eine grauviolette Lösung der anderen Modifikation des Chlorids, die in säurefreier Lösung die beständigere ist.

2. Grauviolettes, krystallisiertes Chromichlorid. Eine kochende Lösung von 50 g Rohchromichlorid in 40 ccm Wasser wird in einem Kolben nach und nach mit Chromioxydhydrogel versetzt, bis ein in die Dämpfe gehaltenes Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird; das Chromioxydhydrogel ist durch Fällung einer kochenden verdünnten Lösung von 10—20 g Rohchlorid mit Ammoniak, Abfiltrieren auf einem

---

[1]) A. Werner, Al. Gubser, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1591 (1901).

[2]) R. F. Weinland, A. Koch, Zeitschr. f. anorg. Chemie **39**, 296, speziell 320 (1904).

grossen Faltenfilter und Auswaschen mit heissem Wasser zu bereiten. Nachdem die neutralisierte Lösung etwa eine halbe Stunde gekocht hat, wobei sie auf etwa 50 ccm eingedampft ist, wird sie mit Eis-Kochsalzmischung stark gekühlt und unter gelegentlichem Umschütteln — zunächst langsam — mit Chlorwasserstoffgas gesättigt. Die Temperatur steige dabei nicht über 0°. Man lässt die sehr feine Fällung einige Stunden absetzen, saugt durch einen Büchnertrichter mit Asbestpolster zunächst die obenauf stehende Lösung, dann den Krystallbrei ab und wäscht mit wenig gekühlter, konzentrierter Salzsäure und dann reichlich mit Aceton nach, wobei man am besten die Hauptmenge der Fällung aus dem Goochtiegel in eine Schale bringt, dort mit Aceton durchrührt und wieder auf dem Goochtiegelpolster absaugt.

Das so gewonnene Rohprodukt wird sofort in möglichst wenig kaltem Wasser (höchsten 20 ccm) gelöst; die Lösung wird filtriert und unter starker Kühlung wieder mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, wobei sich das violette Chlorid in grösseren Kryställchen, und zwar fast quantitativ ausscheidet. Man saugt nach einiger Zeit auf einem Leinwandläppchen ab, wäscht mit Aceton und trocknet im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Ausbeute 5—14 g grauviolette Kryställchen[1]), die mit Wasser sich zu matt grauvioletter Lösung lösen; durch Fällen dieser Lösung mit Ammoniak und Wiederauflösen des Niederschlags mit kalter Salzsäure erhält man wieder eine grauviolette Lösung (vgl. oben).

---

[1]) Eine erheblich bessere Ausbeute erhält man nach N. Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 340 (1907) aus Chrominitratlösung und Chlorwasserstoff.

Kapitel VI

Komplexe Nichtelektrolyte

In dem folgenden Kapitel wird eine Anzahl verschiedenartiger, zum Teil organische Radikale enthaltender Stoffe vereinigt, die äusserst schwach oder gar nicht elektrolytisch dissoziieren; auch ihre sonstige Dissoziationsfähigkeit ist gering, so dass sie sich zum grossen Teil ähnlich wie rein organische Stoffe unzersetzt destillieren lassen. Charakteristisch ist, dass sie in Gegenwart von Wasser statt der elektrolytischen Spaltung vielfach Hydrolyse (Verseifung) erleiden, die ja mit Notwendigkeit um so mehr in den Vordergrund treten muss, je vollständiger jene fehlt (vgl. S. 56). Da es, ganz wie bei den organischen Stoffen, auch hier zulässig ist, bestimmte Strukturformeln aufzustellen, so kann man aus diesen die der hydrolytischen Spaltungsprodukte folgern, also z. B. aus der Struktur der Chloride und Ester unorganischer Säuren die Struktur der Säuren selbst ableiten. Vgl. Cyansäure S. 104, Schwefelsauerstoffsäuren S. 117, Phosphorsäuren S. 125.

Säurechloride

Nr. 149. Schwefelsäuredichlorid (Sulfurylchlorid), SO_2Cl_2, und Monochlorschwefelsäure, $HO \cdot SO_2Cl$

Man versteht unter Säurechloriden Stoffe, die beim Ersatz des Chlors durch Hydroxyl in Sauerstoffsäuren übergehen. SO_2Cl_2, Sulfurylchlorid, ist das Chlorid der Schwefelsäure:

$$SO_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2(OH)_2 + 2HCl.$$

Sulfurylchlorid entsteht durch Vereinigung von Schwefeldioxyd und Chlor im Sonnenlichte[1]) oder viel bequemer in Gegenwart von Katalysatoren, wie wasserfreier Essigsäure, poröser Kohle und ganz besonders leicht bei Anwesenheit von Campher[2]).

Durch partielle Hydrolyse von Sulfurylchlorid entsteht Schwefelsäuremonochlorid, $HO \cdot SO_2 \cdot Cl$. Derselbe Stoff kann auch nach einer allgemeinen Reaktion aus Schwefelsäure und Phosphorpentachlorid dargestellt werden. Phosphorpentachlorid wirkt auf hydroxylhaltige Stoffe in der Weise ein, dass sich Phosphoroxychlorid, Chlorwasserstoff und Chlorsubstitutionsprodukte des hydroxylhaltigen Ausgangsmaterials bilden:

$$R \cdot OH + PCl_5 = RCl + POCl_3 + HCl.$$

In manchen Fällen wirkt das gebildete Phosphoroxychlorid noch weiter chlorierend.

Schwefelsäuremonochlorid entsteht ferner durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Schwefeltrioxyd:

$$SO_3 + HCl = HO \cdot SO_2Cl.$$

---

[1]) V. Regnault, Journ. f. prakt. Chemie **19**, 243 (1840).

[2]) H. Schulze, Journ. f. prakt. Chemie (2) **23**, 351; **24**, 168 (1881).

Alle Säurechloride haben einen stechenden, oft sehr unangenehmen Geruch und rauchen an feuchter Luft. Bei ihrer Darstellung ist Feuchtigkeit sorgfältig auszuschliessen.

Sulfurylchlorid. Ein Fraktionierkolben von 500 ccm Inhalt wird mit einem Kühler von 40—50 cm Kühlerlänge verbunden, an den mit Kork eine Vorlage angedichtet ist, von deren Tubus ein Rohr zum Abzuge führt. In den Hals des Fraktionierkolbens führen durch den Kork zwei Einleitungsröhren bis zum Boden des Kolbens, durch deren eine Schwefeldioxyd, durch deren andere Chlor eingeleitet werden kann. Der Fraktionierkolben steht in einer Porzellanschale auf einem zunächst nicht geheizten Wasserbade.

Der Kolben wird mit 50 g Campherstücken beschickt und die Porzellanschale mit Wasser und einigen Stückchen Eis gefüllt. Dann wird Schwefeldioxyd eingeleitet, das man aus 400 g Kupferblechstücken und 800 g konzentrierter Schwefelsäure[1]) entwickelt und mit konzentrierter Schwefelsäure wäscht. Das Gas wird von dem Campher unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit aufgenommen. Dann beginnt man mit dem Einleiten von ebenfalls durch Schwefelsäure getrocknetem Chlor[2]). Man reguliert die beiden Gasströme so, dass etwa gleiche Gasmengen die Waschflaschen passieren. Ein Überschuss von Chlor färbt den Inhalt des Fraktionierkolbens gelblich. Man lasse den Prozess so lange im Gang, bis der Fraktionierkolben reichlich zur Hälfte gefüllt ist. Gegen Schluss lässt man zunächst sich einen Chlorüberschuss im Kolben ansammeln, entfernt diesen eben durch Verstärkung der Schwefeldioxydzufuhr und stellt dann die Gase ab.

Nach einiger Zeit — etwa am Nachmittage oder nächsten Morgen — entfernt man die Porzellanschale und destilliert den Kolbeninhalt auf dem Wasserbade ab, solange noch etwas übergeht; anfangs entweichen reichlich Gase. Wenn das Destillat freies Chlor enthält, befreit man es davon durch Schütteln mit Quecksilber[3]), und saugt die Masse durch einen scharf getrockneten Goochtiegel mit Asbestpolster. Schliesslich destilliert man aus einem Fraktionierkolben mit Thermometer und Kühler. Kp. 69·5°.

Eine Mischung einiger Tropfen Sulfurylchlorid mit einigen Kubikzentimetern Wasser liefert langsam Schwefelsäure und Salzsäure. Grössere Mengen reagieren nach einiger Zeit unter starker Temperaturerhöhung plötzlich und sehr lebhaft.

---

[1]) Oder aus Sulfitlauge. Vgl. S. 66 Anmerkung.

[2]) Vgl. Nr. 42, S. 64.

[3]) Vgl. Nr. 51 und 52.

Monochlorschwefelsäure.

a. Aus Schwefelsäure und Phosphorpentachlorid.

Die Chlorierung der Schwefelsäure mit Phosphorpentachlorid verläuft nach der Gleichung: $SO_2(OH)_2 + PCl_5 = SO_2Cl \cdot OH + POCl_3 + HCl$.

Das gebildete Phosphoroxychlorid wirkt in diesem Falle noch weiter:

$$2H_2SO_4 + POCl_3 = 2SO_2Cl \cdot OH + HPO_3 + HCl.$$

Man bereitet sich zunächst wasserfreie Schwefelsäure („Monohydrat") durch Versetzen von gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure, bis die Dichte der Mischung bei genau 15° 1·84 beträgt. Vor der Dichteprüfung jedesmal kühlen!

In 200 g dieser Schwefelsäure trägt man in einen Literkolben portionsweise mit einem Glas- oder Porzellanlöffel 150 g Phosphorpentachlorid ein. Die Mischung erwärmt sich dabei etwas, und Ströme von Chlorwasserstoff entweichen (Abzug im Schwefelwasserstoffraume oder im Freien!!). Wenn alles Phosphorpentachlorid eingetragen ist, erhitzt man den Kolben auf einem Baboschen Siedetrichter, bis die Chlorwasserstoffentwicklung nachlässt, und destilliert das flüssige Umsetzungsprodukt aus einem Fraktionierkolben oder einer tubulierten Retorte mit einem durch etwas Asbestschnur — nicht Kork — eingedichteten Thermometer, bis die Temperatur auf etwa 165° gestiegen ist. Als Kühler genügt ein über den Hals des Fraktionierkolbens geschobenes, nicht angedichtetes Luftkühlrohr von 1 cm Durchmesser und etwa 40 cm Länge. Das Destillat wird zur Reinigung nochmals aus einem Fraktionierkolben mit Kühlmantel (vgl. S. 5) destilliert. Kp. 153°. Ausbeute 120—150 g.

b. Aus Schwefeltrioxyd und Chlorwasserstoff[1]. Man schmilzt die käufliche, in kleinen Flaschen zu beziehende, 80%ige rauchende Schwefelsäure durch kurzes Einstellen der Flasche in oder Aufstellen auf den Wasserdampftrockenschrank, füllt 200 g davon in eine grosse Gaswaschflasche mit eingeschliffenem Aufsatze, kühlt auf Zimmertemperatur ab und leitet einen lebhaften Strom getrockneten Chlorwasserstoffgases ein; sobald sich die Mischung erwärmt, kühlt man von aussen mit Eis. Wenn das Chlorwasserstoffgas nicht mehr absorbiert wird, destilliert man die Flüssigkeit aus einem Fraktionierkolben mit Kühlmantel und einem mit Asbestdichtung eingesetzten Thermometer, wobei zuerst gelöster Chlorwasserstoff entweicht. Das zwischen 150—165° Übergegangene wird durch nochmalige Destillation gereinigt, bei der man etwa 170 g Monochlorschwefelsäure von Kp. 153° erhält.

Anschlusspräparat: Pyroschwefelsäurechlorid Nr. 150.

---

[1]) A. Fränkel, Mitteilungen des technolog. Gewerbemuseums Wien 1903, S. 115.

Nr. 150. Pyroschwefelsäurechlorid, $O<^{SO_2Cl}_{SO_2Cl}$

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Monochlorschwefelsäure bildet sich nicht Schwefelsäuredichlorid, sondern unter Wasserabspaltung Pyroschwefelsäurechlorid: $\frac{ClSO_2OH}{ClSO_2OH} = H_2O + \frac{ClSO_2}{ClSO_2}>O.$

Besser als Phosphorpentachlorid eignet sich zu dieser Wasserabspaltung Phosphorpentoxyd. Auf diese glatte Bildungsweise gründet sich die übliche Konstitutionsformel der Pyroschwefelsäure.

Durch den Tubus einer kleinen Retorte werden 20 g Phosphorpentoxyd und dann 30 g Monochlorschwefelsäure gebracht, und der Tubus mit einem Bausche aus Asbestschnur verschlossen. Dann wird langsam ohne Kühler destilliert und das Destillat in einem in Wasser liegenden Kölbchen aufgefangen.

Das Destillat wird aus einem kleinen Fraktionierkolben mit Kühlmantel und Thermometer mit Asbestschnurdichtung destilliert. Kp. scharf bei 146°. Ausbeute 20—25 g.

Nr. 151. Schwefligsäurechlorid (Thionylchlorid), $SOCl_2$[1])

In einen 1 Liter-Rundkolben, dessen Stopfen mit Rückflusskühler und einem bis auf den Boden reichenden Gaseinleitungsrohre versehen ist, füllt man 500 g Phosphorpentachlorid — nicht weniger — und leitet unter dem Abzuge Schwefeldioxyd (aus 200 g Kupfer und 400 g konzentrierter Schwefelsäure oder aus Sulfitlauge) ein, das vorher durch Schwefelsäure und durch Passieren eines mit Kaliumsulfatkrystallen gefüllten Rohres gereinigt ist. Wenn eben alles Phosphorpentachlorid gelöst ist, unterbricht man und trennt das erhaltene Gemenge von Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid durch sorgfältige, fraktionierte Destillation.

Man benutzt dazu einen Rundkolben, dessen Kork einen 35 cm hohen Fraktionieraufsatz trägt, der eine 30 cm hohe Schicht von groben Glasscherben enthält, durch ein seitliches Rohr mit dem Kühler verbunden ist und oben mit einem ein Thermometer tragenden Korke verschlossen wird. Bei der ersten Destillation sammelt man vier Anteile: 1) bis 82°, 2) 82—92°, 3) 92—105°, 4) 105—115°. Man erhält steigende Mengen von etwa 110—180 g. Diese werden — jede für sich — aus demselben Apparate nur unter Verwendung eines entsprechend kleineren Rundkolbens nacheinander wieder fraktioniert, wobei je die gleich-

---

[1]) H. Schiff, Liebigs Ann. **102**, 111 (1857). L. Carius, ibid. **111**, 94 (1859). Eine andere Methode beruht auf der Reaktion: $SO_2 + SCl_2 = SO_2 + SOCl_2$. A. Michaelis, Liebigs Ann. **274**, 185 (1893).

siedenden Anteile in ein und demselben Kölbchen aufgefangen werden. Man sammelt die Fraktionen in denselben vier Temperaturintervallen und fraktioniert sie noch einmal in gleicher Weise, wobei die Mittelfraktionen immer kleiner werden. Schliesslich destilliert man die erste und letzte Fraktion, jede für sich, noch einmal mit dem Fraktionieraufsatze aus dem gesäuberten Apparate, verwirft dabei einen geringen Vor- und Nachlauf und erhält etwa 165 g Thionylchlorid vom Kp. 77 bis 79° und etwa 180 g Phosphoroxychlorid vom Kp. 109—111°. Die Ausbeute an Thionylchlorid beträgt etwa 55—60% der berechneten; sie sinkt erheblich, wenn geringere Mengen verarbeitet werden, da die Trennung des Gemisches verlustreich ist; sie wird besser, wenn etwa 1 kg Phosphorpentachlorid zur Verwendung kommt. Das Präparat ist nicht ganz frei von Phosphorverbindungen; zu Chlorierungen in der organischen Chemie ist es aber bestens geeignet. Sein Geruch ist erstickend und sehr angreifend.

Einige Tropfen setzen sich mit einigen Kubikzentimetern Wasser langsam zu Chlorwasserstoff und schwefliger Säure um, schneller beim Erwärmen.

Zur Prüfung auf Phosphor dampft man die so erhaltene Lösung mit etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade zur Trockene, löst den Rückstand in wenig Wasser und prüft mit Ammoniummolybdat.

Anschlusspräparat: symmetrisches Äthylsulfit Nr. 155.

Nr. 152. Nitrosylschwefelsäure, $HOSO_2 \cdot NO_2$

Nitrosylschwefelsäure kann, obwohl sie kein Chlor enthält, anhangsweise bei den Säurechloriden abgehandelt werden, weil ihre charakteristische Atomgruppierung — $SO_2 \cdot NO_2$ der im Sulfurylchlorid oder der Monochlorschwefelsäure ganz analog ist. Durch Hydrolyse entsteht, wie dort, glatt Schwefelsäure.

Nitrosylschwefelsäure bildet sich aus Schwefeldioxyd und Salpetersäure:

$$SO_2 + HNO_3 = HOSO_2 \cdot NO_2,$$

oder aus Schwefelsäure und salpetriger Säure:

$$2 H_2SO_4 + N_2O_3 = H_2O + 2 HOSO_2 \cdot NO_2.$$

Infolge ihrer Bildung in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken bei mangelnder Wasserzufuhr ist die Verbindung seit langem unter dem Namen „Bleikammerkrystalle“ (vgl. Nr. 86) bekannt.

Man leitet mit Schwefelsäure gewaschenes Schwefeldioxyd (aus 200 g Kupfer und 400 g konzentrierter Schwefelsäure oder aus Sulfitlauge) in einen Erlenmeyerkolben zu einem mit Eis und Kochsalz gekühlten Gemische von 100 g wasserfreier Salpetersäure (vgl. Nr. 34) und 25 g wasserfreier Essigsäure. Zum Einleiten des Gases verwendet man ein

etwa 1 cm weites Glasrohr, das oben mit einem Korke verschlossen ist, und in das das Schwefeldioxyd durch einen seitlichen Ansatz eintritt (vgl. Nr. 46); sollte sich das Rohr unten durch Krystalle verstopfen, so stösst man sie von oben mit einem Glasstab aus dem Rohre heraus.

Man leite das Gas mässig schnell ein, schüttele die Mischung bisweilen um und sorge für gute Kühlung; es könnte sonst eine energische, zuweilen explosionsartige Oxydation nach der Gleichung:

$$SO_2 + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + 2\,NO_2$$

einsetzen, besonders, wenn man die Salpetersäure nicht, wie oben empfohlen, mit Essigsäure verdünnt hat.

Der dicke Krystallbrei wird auf einer Glaskugel abgesaugt, mit wenig kalter, wasserfreier Essigsäure, dann mit Tetrachlorkohlenstoff und zuletzt mit etwas niedrigsiedendem Ligroin (Kp. etwa 40°) gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Die so gewaschenen Krystalle halten sich in einer gut verschlossenen Flasche lange unverändert. Ausbeute etwa 80—90 g.

Ester

Die Ester leiten sich von den Säuren durch Ersatz der saueren Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoffreste ab; sie unterscheiden sich von den Salzen durch den Mangel elektrolytischer Dissoziierbarkeit.

HNO_3 — Salpetersäure; CH_3NO_3 — Methylester der Salpetersäure (Methylnitrat)

Von den Bildungsweisen kommen hier folgende drei in Betracht:

1. Aus Säure und Alkoholen unter Wasserabspaltung:

$$C_2H_5OH + HNO_3 = H_2O + C_2H_5NO_3 \quad \text{(Nr. 153)}$$

Äthylalkohol — Äthylnitrat

2. Aus Säurechloriden und Alkoholen durch Chlorwasserstoffabspaltung:

$$SOCl_2 + 2\,C_2H_5OH = 2\,HCl + SO_3(C_2H_5)_2 \quad \text{(Nr. 155)}$$

Thionylchlorid — Äthylalkohol — Diäthylsulfit

3. Aus Silbersalzen der Säuren und Alkylhaloiden:

$$Ag_2SO_3 + 2\,C_2H_5J = 2\,AgJ + SO_3(C_2H_5)_2 \quad \text{(Nr. 156)}$$

Silbersulfit — Äthyljodid — Diäthylsulfit

Die erste Bildungsweise ist reversibel; die der Bildung entgegengesetzte Spaltung wird als „Verseifung" bezeichnet und ist in ihrem Wesen völlig identisch mit der Hydrolyse der Salze. Da die Verseifung bei den elektrolytisch nicht dissoziierten Estern langsamer als die Hydrolyse der Salze verläuft, ist sie vorzüglich für die Messung der Reaktionsgeschwindigkeit geeignet[1]). Da die beiden entgegengesetzten Reaktionen — Esterifizierung und Verseifung — sehr häufig zu einem messbaren Gleichgewichte der vier beteiligten Stoffe führen, so hat man diese so-

[1]) W. Nernst, Theoretische Chemie. 4. Aufl. 1903. S. 425, 445, 542.

genannten „Estergleichgewichte", zumal die Gleichgewichtskonzentrationen der beteiligten Stoffe leicht analytisch bestimmbar sind, mit bestem Erfolge zur Prüfung des Massenwirkungsgesetzes verwenden können, das bei konstanter Temperatur die Konstanz des Ausdruckes:

$$\frac{[\text{Ester}] \cdot [\text{Wasser}]}{[\text{Säure}] \cdot [\text{Alkohol}]} = K$$

verlangt. Für die Erzielung einer günstigen Ausbeute von Ester lehrt diese Gleichung, dass man die Konzentration des Wassers möglichst verkleinern muss, was praktisch z. B. durch Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure geschieht. Bei der Verseifung andererseits wird die Säure zweckmässig durch Basen gebunden.

Nr. 153. Äthylnitrat, $C_2H_5ONO_2$ [1])

Äthylnitrat entsteht aus Salpetersäure und Äthylalkohol nach Bildungsweise 1 (S. 189). Da die Salpetersäure auf Äthylalkohol aber auch oxydierend wirken kann, und die Oxydation durch die Gegenwart der dabei entstehenden niedrigen Oxyde des Stickstoffs so erheblich katalytisch beschleunigt wird, dass die Mischung sich explosionsartig zersetzen kann, wird zur Fernhaltung von Stickstoffoxyden Harnstoff zugesetzt, der sich mit salpetriger Säure nach folgender Gleichung umsetzt:

$$CO(NH_2)_2 + 2\,HNO_2 = CO_2 + 2\,N + 3\,H_2O.$$

Man füllt in einen Fraktionierkolben von 150 ccm Inhalt 38 g wasserfreien Alkohol, 6 g Harnstoff und 60 g konzentrierte Salpetersäure (D. = 1·4), die vorher mit 0·5 g Harnstoff aufgekocht war, und destilliert die Mischung auf dem Wasserbade. Wenn etwa ein Drittel übergegangen ist, lässt man aus einem Tropftrichter ein Gemisch von 100 g konzentrierter Salpetersäure, die ebenfalls mit 1 g Harnstoff aufgekocht und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt war, und 75 g wasserfreiem Alkohol zutropfen und destilliert weiter, bis nichts mehr übergeht. Man reinigt den Ester von Alkohol und Säure, indem man das Destillat dreimal mit Wasser — das erste Mal etwa mit dem doppelten Volumen — im Scheidetrichter ausschüttelt, befreit ihn durch Umgiessen in einen trockenen Kolben von mitgerissenen Wassertröpfchen, trocknet ihn einige Stunden über gekörntem Chlorcalcium und destilliert ihn schliesslich auf dem Wasserbade. Der Siedepunkt liegt scharf bei 87°. Ausbeute etwa 40 g. Farblose Flüssigkeit. Man entzünde einige Tropfen: sie verbrennen mit fahler Flamme.

Durch Eintropfen weiterer Mengen des oben genannten Gemisches kann man bequem grössere Mengen des Esters erhalten.

Nr. 154. Amylnitrit, $C_5H_{11}ONO$, und Methylnitrit, $CH_3 \cdot ONO$

Amylnitrit bildet sich leicht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amylalkohol. Da weder Amylnitrit, noch Amylalkohol mit Wasser mischbar sind, wird diese Esterifizierung durch Gegenwart von Wasser nicht gestört.

[1]) V. Meyer, P. Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie I, 208 (1893). W. Lossen, Liebigs Ann., Supplement-Band 6, 220 (1868).

Man trägt in einen ³/₄ Literkolben zu 50 g Amylalkohol und 300 g 20 %iger kalter Schwefelsäure unter andauerndem Umschütteln und Kühlen mit Wasser 60 g Natriumnitrit in kleinen Portionen ein; man warte vor jedem neuen Zusatze, bis die Umsetzung des vorigen beendet ist, und die gelbroten Dämpfe aus dem Kolben verschwunden sind. Dauer des Eintragens 30—60 Minuten. Nach einer weiteren Stunde trennt man die Schichten im Scheidetrichter, schwenkt die Ölschicht zweimal mit Wasser um, schüttelt aber nicht heftig durch, weil sich die Schichten dann nur langsam wieder trennen, befreit die Esterschicht durch Umgiessen in ein trockenes Becherglas, Absitzenlassen, und nochmaliges Umgiessen von mitgerissenen Wassertröpfchen und trocknet sie über Nacht mit einigen Stücken geschmolzenen Calciumchlorids. Man destilliert den Ester aus einem Fraktionierkolben mit Kühler. Kp. 97°. Ausbeute etwa 60 g.

Methylnitrit.

Methylalkohol und Amylnitrit setzen sich leicht zu Methylnitrit und Amylalkohol um. Auch sonst wirkt Amylnitrit leicht nitrosierend, wovon man in der organischen Chemie Anwendung macht[1]).

Man vermischt Amylnitrit mit etwa dem dritten Teile seines Gewichts Methylalkohol. Nach kurzer Zeit — schneller bei ganz schwachem Anwärmen — beginnt Methylnitrit als Gas zu entweichen, Kp. —12°. Wenn man etwa 25 g Äthylnitrit und 7 g Methylalkohol anwendet, kann man das Methylnitrit leicht in einigen Zylindern auffangen. Angezündet verbrennt es mit fahler Flamme.

Nr. 155. Symmetrisches Diäthylsulfit, $SO(OC_2H_5)_2$ [2])

Es gibt zwei isomere Stoffe der Zusammensetzung $(C_2H_5)_2SO_3$, die beide als Ester der schwefligen Säure H_2SO_3 aufzufassen sind. Der eine entsteht aus Thionylchlorid und Alkohol und gibt bei der Verseifung schweflige Säure und Alkohol; der andere bildet sich aus Sulfiten und Halogenalkylen (Nr. 156) oder durch Veresterung von Äthylsulfonsäure, $C_2H_5SO_2 \cdot OH$. Da dem Thionylchlorid nur die Konstitution $O:SCl_2$ zukommen kann, ergibt sich für den ersten Ester die entsprechende symmetrische Struktur:

$$O:S\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} + 2\,HOC_2H_5 = 2\,HCl + O:S\begin{cases}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{cases}.$$

In der Äthylsulfonsäure ist nach ihrer Entstehung bei der Oxydation von Äthylmercaptan, C_2H_5SH, Äthyl direkt an Schwefel gebunden, woraus für sie die Formel $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OH$ und für ihren Ester die entsprechende unsymmetrische Struktur:

$$O_2S\begin{cases}OC_2H_5\\C_2H_5\end{cases} \text{ folgt.}$$

---

[1]) E. Knoevenagel, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 23, 2994 (1890); 28, 2048 (1895).

[2]) L. Carius, Liebigs Ann. 111, 95 (1859).

Für die Sulfite und die freie schweflige Säure kommen somit zwei Formeln in Betracht. Für einen unsymmetrischen Bau der festen Sulfite würde ihre Fähigkeit sprechen, mit Halogenalkyl unter Bildung des unsymmetrischen Esters zu reagieren. Zur Entscheidung, ob die freie schweflige Säure nach 1) oder 2):

$$1)\ O:S\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{matrix}, \qquad 2)\ O_2S\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown H\end{matrix}$$

zusammengesetzt ist, finden sich keine bestimmten Anhaltspunkte. Möglicherweise liegen beide Formen in einem leicht verschiebbaren Gleichgewichte nebeneinander vor (vgl. Cyansäure Nr. 73) „Dynamische Isomerie“[1]).

Auf einen Fraktionierkolben mit Kühlmantel (vgl. Fig. 6, S. 5) von 75 ccm Inhalt wird mit einem Korke ein kleiner Tropftrichter so aufgesetzt, dass das Halsrohr des Trichters eben in die Kugel reicht; in den Kolben werden 40 g Thionylchlorid ($^1/_3$ Mol) eingefüllt und mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Man lässt dann aus dem Tropftrichter 31 g Alkohol, der vorher durch zweistündiges Kochen über viel Kalk entwässert und dann abdestilliert war, eintropfen und zwar zuerst langsam, da die Umsetzung anfangs sehr heftig ist, und die Mischung sich stark erwärmt. Dauer 30—45 Minuten. Dann lässt man die Mischung sich auf Zimmertemperatur erwärmen, wobei reichlich Chlorwasserstoff entweicht (Abzug!), ersetzt den Tropftrichter durch ein Thermometer und destilliert. Zuerst geht neben viel Chlorwasserstoff noch etwas Alkohol fort, dann destilliert zwischen 130 und 160° etwa 38 g Äthylsulfit. Man destilliert das Rohprodukt aus dem gereinigten und getrockneten Apparate noch einmal, wobei ein Reinprodukt zwischen 158 und $158^1/_2$°[2]) übergeht. Ausbeute 35 g.

Der Ester ist ein farbloses Öl von angenehmem Geruche; etwas dickflüssiger als Wasser, mit dem es sich auch beim Kochen nicht umsetzt. Durch Natronlauge tritt Verseifung zu Äthylalkohol und Natriumsulfit ein. Man erwärme einige Tropfen des Esters mit 2 ccm Natronlauge und einigen Tropfen Alkohol, vertreibe den Alkohol durch kurzes Aufkochen und säuere die abgekühlte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an. Es entweicht Schwefeldioxyd, das sehr deutlich zu riechen ist.

Eine zweite Probe verseife man mit etwas Bariumhydroxydlösung unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol, koche den Alkohol weg und säuere die abgekühlte Lösung mit Salpetersäure an. Die Lösung bleibt zunächst klar, trübt sich aber beim Aufkochen in wenigen Minuten durch Bariumsulfatabscheidung.

---

[1]) Vgl. A. Findlay, Einführung in die Phasenlehre. Leipzig 1907. S. 122.

[2]) In der Literatur findet sich die Angabe Kp. 161°.

Nr. 156. Unsymmetrisches Diäthylsulfit, $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$ [1])

Zur Darstellung des als Ausgangsmaterial dienenden Silbersulfits leitet man Schwefeldioxyd in eine mit kaltem Wasser gekühlte Lösung von etwa 150 g Silbernitrat in 500 ccm Wasser, bis eine abfiltrierte Probe mit Salzsäure keine Fällung mehr gibt. Das Silbersulfit wird sofort abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Am nächsten Tage übergiesst man das trockene Silbersulfit in einem Kolben mit der 1·1-fachen Gewichtsmenge Äthyljodid, setzt auf den Kolben einen mit Wasser gefüllten Rückflusskühler, verschliesst das obere Ende des Rückflusskühlrohrs mit einem Chlorcalciumrohre und lässt das Ganze über Nacht stehen. Nach 24 Stunden fügt man 150—200 ccm Äther hinzu, der durch mehrtägiges Stehen über Natriumdraht völlig entwässert worden ist, und kocht sechs Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluss, wobei das obere Ende des Kühlrohrs mit dem Chlorcalciumrohre verschlossen bleibt. Das entstandene Silberjodid wird abgesaugt[2]), mit Äther gewaschen, und aus dem Filtrate der Äther langsam und unter Verwendung eines mit Glasscherben gefüllten Fraktionieraufsatzes abdestilliert. Der Rückstand wird aus einem Rundkolben mit Fraktionieraufsatze (Glasscherbenschicht: hoch 13 cm, weit 1·5 cm, vgl. Nr. 151) fraktioniert: 1. Vorlauf bis 100°, 2. 100—200°, 3. über 200°. Der Vorlauf wird verworfen; die beiden anderen Portionen werden mehrfach fraktioniert. Das reine Diäthylsulfit siedet scharf bei 214 bis 215° (760 mm). Ausbeute 12—18 g. Farbloses, dem symmetrischen Ester ähnliches Öl; mit Wasser mischt es sich nicht, verseift sich aber mit ihm, wenn auch sehr langsam; schneller mit in Alkohol gelösten Alkalien:

$$C_2H_5SO_2 \cdot OC_2H_5 + H_2O = C_2H_5SO_2 \cdot OH + C_2H_5OH.$$

Man lässt vier Tropfen des Esters mit vier Tropfen alkoholischer Kaliumhydroxydlösung einige Minuten stehen. Die Mischung erwärmt sich und sondert eine feste Ausscheidung ab. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure und Aufkochen entwickelt sich kein Schwefeldioxyd. Wichtiger Unterschied gegenüber dem symmetrischen Ester.

---

[1]) Ap. Kurbatow, Liebigs Ann. 173, 7 (1874); L. Carius, Journ. f. prakt. Chemie (2) 2, 268 (1870). Die Darstellung erfordert ein besonders sorgfältiges Einhalten der Versuchsbedingungen.

[2]) Das Silberjodid wird mit Natronlauge und Traubenzucker in der Wärme reduziert, und das erhaltene Silberpulver mit dem doppelten Gewichte trockenen Natriumcarbonats im Tontiegel im Kohleofen zusammengeschmolzen.

Nr. 157. Triäthylphosphat, $PO(OC_2H_5)_3$ [1]

Man trägt in 150 ccm wasserfreien Alkohol 14 g in Stücke geschnittenes Natrium und erwärmt, wenn die Reaktion nachlässt, etwa eine Stunde unter Rückfluss auf dem Wasserbade, bis alles gelöst ist. Die Natriumäthylatlösung wird mit einer Eis-Kochsalzmischung stark gekühlt und tropfenweise, sehr langsam mit 31 g Phosphoroxychlorid (Nr. 46) versetzt; jeder Tropfen reagiert lebhaft unter starker Wärmeentwicklung. Nach einiger Zeit saugt man die Lösung von dem ausgeschiedenen Natriumchlorid durch einen grossen Büchnerschen Trichter ab und wäscht den Rückstand mit ein wenig wasserfreiem Äther nach. Das Natriumchlorid ist so fein verteilt, dass seine völlige Entfernung aus der Lösung dabei nicht gelingt. Aus dem Filtrate destilliert man den Alkohol ab, indem man den Destillierkolben in ein Wasserbad einsenkt und den Hals mit einem Tuche umwickelt. Der Rückstand wird eventuell nochmals durch einen kleineren Büchnerschen Trichter gesaugt, und die immer noch trübe Flüssigkeit aus einem Fraktionierkolben mit Kühlmantel (vgl. Fig. 6, S. 5) destilliert. Man fängt einen Vorlauf bis 110° und die Hauptmenge über 110° auf; zurück bleibt etwas Natriumchlorid. Die über 110° siedenden Anteile fraktioniert man aus demselben Fraktionierkölbchen noch zweimal, wobei man ohne Schwierigkeit ein scharf bei 217—218° destillierendes Reinprodukt erhält. Ausbeute 20—25 g. Triäthylphosphat ist ein farbloses Öl von typischem Estergeruche, das sich mit Wasser mischt und dabei zu Diäthylphosphorsäure[2]) verseift wird.

Nr. 158. Tetraäthylsilicat, $Si(OC_2H_5)_4$ [3]

Man lässt in einen kleinen Kolben zu etwa 20 g Siliciumtetrachlorid (Nr. 51) aus einem Tropftrichter langsam die 1·1 fache Gewichtsmenge Alkohol tropfen, der kurz vor dem Versuche durch mehrstündiges Kochen mit Kalk und Destillieren unter Feuchtigkeitsabschluss entwässert ist. Während des Eintropfens entweicht reichlich Chlorwasserstoff; es ist nicht nötig zu kühlen, da sich die Mischung nur wenig erwärmt.

Zum Fraktionieren des Rohproduktes benutzt man einen kleinen Rundkolben, der einen 13 cm hoch mit Glasscherben gefüllten Fraktionieraufsatz trägt. Als Kühler genügt ein über das Ableitungsrohr geschobenes

---

[1]) H. Limpricht, Liebigs Ann. 134, 347 (1865).
[2]) L. Carius, Liebigs Ann. 137, 121 (1866).
[3]) J. Ebelmen, Liebigs Ann. 57, 334 (1846).

Luftkühlerrohr von 40 cm Länge und 1—1·5 cm Durchmesser; eine Korkdichtung ist unnötig. Man fängt bei der ersten Destillation folgende Fraktionen auf: 1. 160—175° (viel); 2. 175—185° (wenig); bei der folgenden: 1. wenig Vorlauf; 2. 167—170°; 3. 170—180°. Schliesslich destilliert man den bei 167—170° siedenden Anteil aus dem gereinigten und getrockneten Apparate, wobei fast alles scharf bei 168—169° übergeht. Ausbeute 13—15 g.

Als höher siedende Nebenprodukte bilden sich Ester von Metakieselsäure und Polykieselsäuren.

Der Ester ist eine farblose Flüssigkeit von typischem Estergeruche, die mit Wasser nicht mischbar ist, sich aber in verdünntem Alkohol löst und langsam unter Hydrolyse spaltet.

Metallorganische Verbindungen

In den metallorganischen Verbindungen sind die Metalle unmittelbar mit Kohlenwasserstoffresten oder Kohlenoxyd verbunden: $Zn(C_2H_5)_2$ Zinkäthyl (Nr. 159), $Pb(C_6H_5)_4$ Tetraphenylblei (Nr. 160), $Ni(CO)_4$ Nickelcarbonyl (Nr. 161). Ihr niedriger Siedepunkt, der ein Metall in ihnen zunächst nicht vermuten lässt, gestattet meist, ihre Gasdichte und somit ihr Molekulargewicht bequem zu bestimmen. Hierdurch und auch in ihrem übrigen Verhalten, z. B. der leichten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, zeigen sie sich den rein organischen Stoffen aufs engste verwandt. Es ist daher nicht merkwürdig, dass diejenige Theorie, die in der organischen Chemie ihre grössten und ganz spezifischen Erfolge gehabt hat — die Valenztheorie in ihrer ursprünglichen Form — ihren Ausgangspunkt von der Entdeckung gerade dieser Metallverbindungen genommen hat. Erst nachdem Frankland[1]) erkannt hatte, dass man die Sättigungskapazität der Metalle in den metallorganischen Verbindungen nach der Anzahl der mit dem Metall verbundenen einwertigen Kohlenwasserstoffreste zählen kann, begann man, diese Bindungsfähigkeit als eine den Metallen und den übrigen Elementen eigentümliche und ihr Verhalten auch in anderen Verbindungen regelnde Grundeigenschaft aufzufassen.

Nr. 159. Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$

Zink und Jodäthyl lagern sich in der Wärme zu Äthylzinkjodid zusammen:

$$Zn + J \cdot C_2H_5 = C_2H_5 \cdot Zn \cdot J;$$

Äthylzinkjodid spaltet sich bei stärkerem Erhitzen zu Zinkäthyl und Zinkjodid:

$$2\,C_2H_5 \cdot Zn \cdot J = Zn(C_2H_5)_2 + ZnJ_2.$$

Die etwas launische Bildung von Äthylzinkjodid gelingt sicher nach dem unten beschriebenen Verfahren von A. Lachmann[2]), der nach dem Vorgange von Gladstone und Tribe[3]) statt reinen Zinks ein inniges Gemisch von Zink und etwas Kupfer verwandte.

---

[1]) E. Frankland, Liebigs Ann. **85**, 329 (1853).

[2]) A. Lachmann, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 31 (1900).

[3]) J. H. Gladstone, A. Tribe, Journ. chem. Soc. London **35**, 567 (1879).

Zinkäthyl entzündet sich an der Luft von selbst und ist ein sehr gefährlicher Stoff. Vor allem vermeide man, Zinkäthyl auf die Haut kommen zu lassen, da die Brandwunden sehr schwer heilen. Unter geeigneten Vorsichtsmassregeln kann man aber mit Zinkäthyl gut arbeiten: man kann es z. B. ohne jede Gefahr umgiessen, wenn man einen kräftigen Kohlendioxydstrom über die Öffnung der Gefässe, die selbst mit Kohlendioxyd gefüllt sind, fliessen lässt.

Zinkäthyl darf nicht auf dem Arbeitsplatze aufbewahrt werden.

Ein inniges Gemisch von 100 g Zinkstaub und 12 g feingepulvertem und gesiebtem Kupferoxyd wird in einem $2^1/_2$ cm weiten Glasrohre, das in einer Asbestpapierrinne auf dem Reihenbrenner liegt, in trockenem Wasserstoff gelinde erhitzt; die Flämmchen des Reihenbrenners dürfen dabei das Asbestpapier eben nur berühren. Während der Reduktion wird die Masse heller und bläht sich stark auf, weshalb das Rohr nur zur unteren Hälfte mit der Mischung gefüllt sein darf. Wenn — nach etwa $^1/_2$ Stunde — kein Wasserdampf mehr aus dem Rohre strömt, löscht man die Flamme und lässt im Wasserstoffstrome erkalten.

Von dieser Zink-Kupfermischung werden 100 g mit 100 g Jodäthyl in einem 200—300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben unter Rückfluss auf einem Wasserbade erhitzt, bis eine dicke, graue Masse entstanden ist, und aus dem Kühler kein Jodäthyl mehr herabtropft (20—30 Minuten). Dann ersetzt man den den Rückflusskühler tragenden Kork durch einen andern, schon vor Beginn des Versuches vorbereiteten Kork, der ein bis in das untere Drittel des Kolbens reichendes Gaseinleitungsrohr und zweitens ein knieförmig gebogenes Rohr trägt, an das der Kühler, nun absteigend, angesetzt wird; an das untere Ende des Kühlers wird als Vorlage ein Fraktionierkolben, Destillierrohr mit Kühlmantel, Fig. 6, S. 5, von 100 ccm Inhalt mit Kork angesetzt. Nachdem man durch das Gaseinleitungsrohr den gesamten Apparat mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt hat, erhitzt man den Erlenmeyerkolben im Ölbade auf 180—220°, wobei Zinkäthyl überdestilliert.

Einige Zeit nach Beendigung der Destillation löst man den Fraktionierkolben mit dem gebildeten Zinkäthyl vom Kühler, verschliesst ihn sofort mit einem schon vorbereiteten Korke, der ein Thermometer und ein Kohlendioxydzuleitungsrohr trägt, und klammert ihn in einer zur Destillation geeigneten Stellung fest. Man füllt ihn durch das Zuleitungsrohr mit Kohlendioxyd und destilliert die ersten jodäthylhaltigen Tropfen in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Probierglas; sobald die Temperatur über 110° steigt, unterbricht man die Destillation, ersetzt das Probierglas durch ein nahe dem Ende verjüngtes Einschmelzrohr aus starkem Glase, das mit Kohlendioxyd gefüllt ist, und destilliert alle

Flüssigkeit, zuletzt unter fächelnder Erhitzung des ganzen Fraktionierkolbens, über. Kp. 118°. Ausbeute etwa 30 g.

Man vermeide jedes Hinzutreten von Luft, das sofort Entzündung des Zinkäthyls bewirken würde.

Nr. 160. Tetraphenylblei, $Pb(C_6H_5)_4$ [1]), mit Grignardschem Reagens; Diphenylbleidijodid, $Pb(C_6H_5)_2J_2$

Grignard fand, dass bei der Einwirkung von Magnesium auf ätherische Lösungen von Halogenalkylen ätherlösliche, ätherhaltige Verbindungen entstehen, in denen Alkyl unmittelbar an Magnesium gebunden ist.

$$C_6H_5Br + Mg = C_6H_5MgBr.$$

Diese Lösungen, „Grignardsches Reagens", kann man zur Übertragung von Alkyl an andere Metalle und auch sonst sehr allgemein zu Alkylierungen [2]) verwenden.

$$2\,PbCl_2 + 4\,C_6H_5MgBr = Pb + Pb(C_6H_5)_4 + 2\,MgCl_2 + 2\,MgBr_2.$$

Tetraphenylblei. Man mischt in einem kleinen Kolben 70 g Äther, der zur völligen Entwässerung mehrere Tage über Natriumdraht gestanden hat, mit 25 g Brombenzol, fügt 3·7 g Magnesiumband hinzu, das mit dem Messer blank geschabt ist, verschliesst das Kölbchen mit einem Chlorcalciumrohre und lässt es 24 Stunden in einer Schale mit Wasser stehen. Wenn sich alles Magnesium gelöst hat, trägt man unter Umschütteln in kleinen Portionen 24 g trockenes Bleichloridpulver ein, und lässt die Mischung unter bisweiligem Umschütteln zwei Tage stehen. Dann bringt man sie portionsweise in 200 ccm Wasser, säuert mit verdünnter Salzsäure schwach an, saugt den durch ausgeschiedenes Blei dunkeln Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn im Wasserdampftrockenschranke. Die durch das Trocknen heller gewordene, etwa 15 g betragende Masse wird zweimal mit je 100 ccm Benzol unter Rückfluss ausgekocht, und die abfiltrierten Lösungen vereint im Destillierapparate [3]) auf etwa 75 ccm eingedampft. Es krystallieren schöne, glänzende, farblose Prismen vom Schmp. 222—224°. Ausbeute 8—9 g. Aus der eingeengten Mutterlauge krystallisiert nur noch wenig.

Diphenylbleidijodid, $(C_6H_5)_2PbJ_2$ [4]).

Zwei Phenylgruppen des Tetraphenylbleis lassen sich leicht durch Hydroxyl oder Säurereste ersetzen:

$$Pb(C_6H_5)_4 + 4\,J = (C_6H_5)_2PbJ_2 + 2\,C_6H_5J.$$

---

[1]) P. Pfeiffer und P. Truskier, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 37, 1126 (1904).

[2]) Eine Zusammenstellung der Anwendungen der Grignardschen Reaktion siehe A. Klages, Chem. Zeitg. 29, 19 (1905).

[3]) Benzoldämpfe entzünden sich leicht und brennen unter starker Russabscheidung.

[4]) A. Polis, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 20, 717 (1887).

3 g Tetraphenylblei werden in 60 g Chloroform warm gelöst und nach dem Abkühlen mit einer kalten Lösung von 3 g Jod in wenig Schwefelkohlenstoff versetzt, bis eben die Farbe des Jods nicht mehr verschwindet. Man lässt die gelbe Lösung an einem warmen Orte verdunsten, zieht den Rückstand einmal mit 10, dann mit 5 ccm Schwefelkohlenstoff aus, engt die klaren Filtrate[1]) auf 5—10 ccm ein und lässt nach Zusatz von 2—3 ccm absolutem Alkohol krystallisieren. Die schönen, tief citronengelben Kryställchen werden abgesaugt, mit wenig Alkohol gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet. Der Stoff schmilzt bei etwa 105—107° unter Zersetzung[2]). Ausbeute nicht ganz quantitativ, da sich stets etwas Bleijodid bildet.

Nr. 161. Nickelcarbonyl, $Ni(CO)_4$ [3])

Leitet man Kohlenoxyd über sehr fein verteiltes Nickel, so vereinigen sich unterhalb 100° vier Moleküle Kohlenoxyd mit einem Atom Nickel zu dem sehr leicht flüchtigen Nickelcarbonyl $Ni(CO)_4$. Kp. 43°. Bei höherer Temperatur dissoziiert die Verbindung, und das Nickel scheidet sich staubförmig oder als Spiegel ab. Es kommt bei der Darstellung auf gutes Einhalten der Temperatur und auf feine Verteilung des metallischen Nickels an; das Nickel wird durch Reduktion von Nickeloxalat im Wasserstoffstrome erhalten.

Eine heisse Lösung von 20 g krystallisiertem Nickelsulfat wird mit Oxalsäurelösung versetzt und mit Ammoniak abgestumpft, aber nicht völlig neutralisiert. Die Fällung von Nickeloxalat ist so nicht ganz quantitativ; der Niederschlag lässt sich aber durch Dekantieren mit heissem Wasser leicht auswaschen. Durch Absaugen und Trocknen im Wasserdampftrockenschranke erhält man ein hellgrünes, sehr lockeres Pulver.

Kohlenoxyd bereitet man durch Erhitzen von 30 g krystallisierter Oxalsäure mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure und zweimaliges Waschen der Gase mit konzentrierter Natronlauge; man sammelt es in einem Gasometer.

Die Reduktion des Oxalats und die Synthese des Nickelcarbonyls wird in demselben Apparate vorgenommen. An ein Verbrennungsrohr

---

[1]) Kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff usw. kocht man am einfachsten durch Erwärmen auf einem Drahtnetze weg, während man in das obere Drittel des nicht zu kleinen Becherglases ein rechtwinkelig gebogenes Rohr eintauchen lässt, an dessen anderem Ende mit der Wasserstrahlpumpe gesaugt wird. Die höchst feuergefährlichen Dämpfe werden auf diese Weise rasch abgesaugt.

[2]) Dabei bildet sich Diphenyl: $(C_6H_5)_2PbJ_2 = PbJ_2 + C_6H_5 \cdot C_6H_5$. Dieselbe Zersetzung tritt langsam auch in einer Lösung von Diphenylbleidijodid ein. Diphenyl ist an seinem charakteristischen Geruche leicht zu erkennen.

[3]) L. Mond, C. Langer, Fr. Quincke, Chem. News 62, 97 (1890). L. Mond, Monit. scient. (4) 6, II, 185 (1892); Chem. Zentralblatt 1892, II, 1062.

von etwa 26 cm Länge werden zwei Schwefelsäurewaschflaschen angeschaltet, die mit einem Dreiwegstücke in Verbindung stehen, durch das entweder Wasserstoff aus einem Kippschen Apparate oder nochmals zweimal mit Natronlauge gewaschenes Kohlenoxyd aus dem Gasometer zugeleitet werden kann. Das Verbrennungsrohr ist von einem Heizkasten[1]) aus Asbestpappe (vgl. Fig. 3, S. 2) mit Thermometer umgeben, der durch einen Bunsenbrenner mit Breitbrenneraufsatz geheizt werden kann. Die Flamme des Brenners darf sich nicht unmittelbar unter dem unteren Spalte des Heizkastens befinden, sondern muss etwas seitlich stehen. Das Verbrennungsrohr werde etwas schräg nach unten geneigt eingeklammert, und ein Brenner zum Entfernen kondensierten Wassers bereit gehalten.

Man bringt 5—7 g Nickeloxalat zwischen zwei lockere Asbestpfropfen in möglichst dünner Schicht in das Verbrennungsrohr, verdrängt die Luft durch Wasserstoff und erhitzt auf 300°, bis der Rohrinhalt schwarz geworden ist, und kein Wasser mehr entweicht. Eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, da sonst das Nickelmetall seine feine Verteilung einbüsst. Man lässt dann die Temperatur auf 80—100° sinken und ersetzt den Wasserstoff durch luftfreies Kohlenoxyd (Waschflaschen vor Beginn des Versuchs mit Kohlenoxyd füllen!). Man prüfe die entweichenden Gase auf Nickelcarbonyl:

1. Man setzt auf das Ende des Verbrennungsrohres einen Kork mit spitz ausgezogenem Glasrohre und entzündet das Gas: es brennt mit stark leuchtender Flamme, aus der sich Nickelmetall auf einem kalten Porzellantiegeldeckel wie Russ niederschlägt.

2. Man verbindet das Rohr durch einen Gummischlauch mit einem sorgfältig gesäuberten Glasrohre und erhitzt dieses schwach mit einem Brenner; an den heissen Stellen scheidet sich Nickel als Spiegel ab; erhitzt man einen Teil des Glasrohres zum Glühen, so schlägt sich das Metall staubförmig nieder.

[1]) Die Öffnungen im Deckel des Heizkastens werden mit Asbestscheiben bedeckt, um den Zug zu vermeiden.

Kapitel VII

Darstellung von Verbindungen seltener Elemente aus den Mineralien

In diesem Kapitel sind Arbeitsvorschriften für die Darstellung von Verbindungen einiger seltener Elemente zusammengestellt. Ihre Anordnung geschah ausserhalb des Rahmens der bisher eingehaltenen Disposition, weil hier der Hauptwert auf die Verarbeitung des natürlich vorkommenden Rohproduktes, sowie auf die Charakterisierung des einzelnen Elementes mit Hilfe seiner Verbindungen, nicht aber auf die Zusammengehörigkeit der Verbindungen nach Typen gelegt wurde.

Nr. 162. Lithiumcarbonat aus Lepidolith, Petalit oder Spodumen[1]) und Prüfung auf Rubidium; Spektralanalyse

100 g des als feines Pulver bezogenen Minerals werden mit 100 g Ammoniumchlorid und 200 g rohem, fein gepulvertem Kalkspat innig gemengt, und das Gemisch in einem Schamottetiegel zunächst eine halbe Stunde mässig, dann eine Stunde kräftig im Kohleofen geglüht. Die stark gesinterte Masse wird grob gepulvert und in einer grossen Abdampfschale etwa zehnmal mit je $^3/_4$—1 Liter Wasser ausgekocht. Jedesmal wird die entstandene Lösung von dem Rückstande durch ein Faltenfilter abgegossen; die Filtrate werden während dessen in einer zweiten grossen Abdampfschale eingekocht. Wenn sie auf etwa 1 Liter eingeengt sind, wird die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Ammoniumcarbonatlösung gefällt, bis eine abfiltrierte Probe auf weiteren Zusatz keinen Niederschlag mehr gibt. Man saugt den Niederschlag von noch lithiumhaltigem Calciumcarbonat ab, löst ihn in Essigsäure, verdünnt auf etwa $1^1/_2$ Liter, fällt diese Lösung k a l t mit Oxalsäure, lässt den Niederschlag sich absetzen, saugt ihn ab und vereinigt das Filtrat mit dem ersten Filtrate vom Calciumcarbonatniederschlage. Man verdampft die Lösung zur Trockene und verjagt durch weiteres Erhitzen die Ammoniumsalze und den Essigsäureüberschuss, befeuchtet den Rückstand mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und löst ihn in

[1]) Nach J. Lawrence Smith, Liebigs Ann. **159**, 82 (1871).

wenig heissem Wasser. Diese Lösung wird zur Trockene gedampft, durch Erhitzen auf etwa 160° völlig entwässert und in einem Extraktionsapparate mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen. Oder man kocht den Rückstand unter Rückfluss etwa achtmal mit wasserfreiem Alkohol aus, wobei man die von dem Ungelösten abgegossenen alkoholischen Lösungen je abdestilliert, und die Destillate zu weiteren Extraktionen verwendet. Schliesslich löst man den vom Abdestillieren des gesamten Alkohols bleibenden Rückstand in wenig Wasser und fällt das Lithium mit Ammoniumcarbonatlösung und etwas Ammoniak als Carbonat. Man erhält aus Lepidolith 1—3 g reines Lithiumcarbonat, aus Petalit etwas mehr, aus Spodumen etwa das Doppelte. Auf Reinheit prüft man das Präparat spektralanalytisch.

Die Rückstände von den Alkoholauszügen enthalten neben anderen Alkalimetallen auch Rubidium. Man löst sie in Wasser, versetzt die Lösung mit etwa 1 ccm 10 %iger Platinchlorwasserstoffsäure und lässt über Nacht stehen. Am nächsten Tage filtriert man die Chloroplatinate ab und verglüht sie im Rosetiegel im Wasserstoffstrome; der Glührückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen, das Filtrat eingedampft und spektralanalytisch auf Rubidium untersucht.

Spektralanalytische Prüfung

Die meist willkürliche Skala des Spektralapparates muss zunächst auf Wellenlängen geeicht werden. Nachdem man den Apparat optisch richtig eingestellt hat[1]), stellt man die Natriumlinie auf einen bestimmten Teilstrich ein; oder man liest, wenn das Skalenfernrohr des Apparates nicht verstellbar ist, ihre Lage möglichst genau ab. Alsdann beobachtet man die Lage der im folgenden genannten Linien:

		Wellenlänge
K_α	rot	$768 \cdot 10^{-6}$ mm
Li_α	rot	671 „
Na	gelb	589 „
Tl	grün	535 „
Sr_δ	blau	461 „

und eventuell:

		Wellenlänge
H_α	rot	$656 \cdot 10^{-6}$ mm
H_β	blau	486 „
H_γ	violett	434 „

Die Wasserstofflinien sind sehr scharf und bequem zu beobachten; man benutzt ein käufliches, mit Wasserstoff unter geringem Drucke ge-

[1]) Vgl. Fr. Kohlrausch, Leitfaden der praktischen Physik 9. Aufl., 252, 1901. Über Verstäubungsgasbrenner und ihre Verwendung bei spektralanalytischen Arbeiten, speziell zur Eichung der Skala, vgl. E. H. Riesenfeld und H. E. Wohlers, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 39, 2628 (1906). E. Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 641 (1907).

fülltes Rohr, das durch einen Funkeninduktor angeregt wird. Die gefundenen Werte vereinigt man zu einer Kurve, indem man die abgelesenen Skalenteile als Abszissen, die zugehörigen Wellenlängen als Ordinaten aufträgt und die Punkte durch eine glatte Kurve verbindet. Zweckmässig nimmt man für jeden Skalengrad 1 mm, für jede Einheit der angegebenen Wellenlänge 0·5 mm; von allen Wellenlängen subtrahiert man 400 und schreibt die wahren Wellenlängen an die Ordinatenachse. Diese Kurve erlaubt, die zu jedem Skalenteile zugehörige Wellenlänge abzulesen.

Wenn das Lithiumpräparat rein ist, zeigt es bei der spektroskopischen Prüfung nur die Linie 671 und eventuell die schwächere Linie 610. Wenn es noch Calcium enthält, tritt eine rote Linie bei 616 und grüne Banden bei etwa 500 auf. Rubidium erkennt man an den roten Linien 795 und 780; Cäsium an den gelbroten Linien 622, 601, 584 und den blauen Linien 459 und 456.

Nr. 163. Berylliumhydroxyd aus Beryll

Beryll besteht im wesentlichen aus Berylliumaluminiumsilicat:

$$(3\,BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6\,SiO_2);$$

er wird am bequemsten mit sauerem Ammoniumfluorid aufgeschlossen[1]). Dabei entweicht Siliciumfluorid; Aluminium geht in das sehr schwer lösliche Aluminiumfluorid, und Beryllium in das lösliche Berylliumfluorid über; das Berylliumfluorid wird in das Sulfat verwandelt, dieses in Wasser gelöst, und die Lösung durch starke Ammoniumcarbonatlösung von Aluminiumresten befreit. Das Beryllium bleibt dabei, analog mit Thorium und Uran als Ammoniumcarbonatverbindung gelöst. Der geringe Eisengehalt wird durch Ammoniumsulfid niedergeschlagen, und das Beryllium als Hydroxyd gefällt.

50 g als feines Pulver bezogener Beryll werden in einer grossen Platinschale mit 200 g neutralem Ammoniumfluorid und 300 g konzentrierter Fluorwasserstoffsäure gemengt, und die Mischung auf einem Baboschen Siedetrichter unter dem Abzuge erhitzt, so dass lebhaft Nebel und Dämpfe aufsteigen. Man fährt mit Erhitzen fort, indem man die Temperatur allmählich steigert, bis kaum mehr Dämpfe zu bemerken sind, lässt abkühlen, zerreibt den porösen Rückstand mit einem Platinspatel oder Holzspan und erhitzt noch einmal, bis nichts mehr verdampft. Der Rückstand beträgt etwa 37 g; er wird in der Schale mit Wasser etwa fünfmal ausgekocht, und die Extrakte jedesmal nach dem Absitzen durch ein Faltenfilter dekantiert. Ungelöst bleiben etwa 15 g Aluminiumfluorid. Die Filtrate werden in der Platinschale eingedampft, der Rückstand mit 30 g konzentrierter Schwefelsäure ab-

[1]) J. Gibson, Journ. chem. Soc. London 63, 909 (1893).

geraucht, und die Sulfate in 100—200 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wird in eine kalte Lösung von 150 g Ammoniumcarbonat in 600 ccm Wasser langsam in kleinen Anteilen und unter Umrühren eingetragen, wobei nur eine geringe Trübung auftreten soll. Man verdünnt das Ganze mit kochendem Wasser auf das Doppelte und fügt 2—3 ccm Ammoniumsulfidlösung hinzu, wobei sich das vorhandene Eisen — meist nur wenig — als Ferrosulfid voluminös abscheidet. Man filtriert durch ein grosses Faltenfilter, dessen Spitze durch einen kleinen, in den Trichter eingelegten Leinwandlappen vor Zerreissen geschützt wird, und wäscht mit etwas warmem, ammoniumsulfidhaltigem Wasser aus. Das Filtrat wird in einer Schale auf die Hälfte eingekocht, wobei das Berylliumhydroxyd sich abscheidet. Man saugt ab und kocht das Filtrat weiter ein, wobei noch ein kleiner Rest Berylliumhydroxyd weniger rein ausgeschieden wird. Man wäscht das Hydroxyd (ca. 13 g) mit Wasser aus und trocknet es bei gelinder Wärme. Durch Verglühen würde man 5—6 g Berylliumoxyd, als sehr lockeres, weisses Pulver erhalten können; zum folgenden Präparate verwende man aber das Hydroxyd.

Sollte keine grössere Platinschale zur Verfügung stehen, so kann ein Eisenblechtiegel verwendet werden. Über die Einzelheiten vgl. die Originalarbeit von Gibson.

Nr. 164. Basisches Berylliumacetat, $Be_4O(CH_3CO_2)_6$

Berylliumhydroxyd gibt mit Essigsäure ein sehr beständiges und ausserordentlich merkwürdiges Acetat von der angegebenen Zusammensetzung. Es schmilzt unzersetzt bei 283—284° und siedet, ebenfalls ohne Zersetzung, scharf bei 330—331°[1]). Das Acetat kann zur Reinigung und zur Atomgewichtsbestimmung des Berylliums dienen[2]).

Man löst das bei dem vorigen Versuche erhaltene Berylliumhydroxyd[3]) mit verdünnter Essigsäure unter Erwärmen auf. Die Lösung hinterlässt beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen gummiartigen Rückstand, den man unter dem Abzuge in ca. 200 ccm wasserfreier Essigsäure löst. Aus der kochend filtrierten Lösung (Essigsäuredämpfe! Abzug!) krystallisiert das Salz beim Abkühlen in schönen, farblosen Nadeln oder Oktaedern. Man gewinnt durch Eindampfen (Abdestillieren) der Mutterlauge auf ein Viertel den geringen Rest und trocknet die Krystalle im Wasserdampftrockenschranke.

[1]) G. Urbain, H. Lacombe, Compt. rend. 133, 874 (1901).

[2]) Ch. L. Parsons, Chem. Zentralblatt 1904, II, 821.

[3]) Berylliumoxyd löst sich nur schwer in Essigsäure; man führt es gegebenen Falls durch Auflösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak in Berylliumhydroxyd über.

Man bestimme den Schmelzpunkt. Eine Probe des Stoffes lasse man in einem Probierglase sieden; die Dämpfe verdichten sich im kälteren Teile des Rohres zu einer weissen Kruste, und unten bleibt fast nichts zurück. Das Salz löst sich nicht in kaltem Wasser; durch heisses wird es zersetzt; es ist wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Äther; in Chloroform löst es sich leicht.

Nr. 165. Niob- und Tantalverbindungen aus Columbit

Niob und Tantal, die Hauptelemente des Columbits und Tantalits, werden durch Krystallisation der Kaliumdoppelfluoride getrennt; dabei scheidet sich zuerst das Kaliumtantalheptafluorid, $K_2[TaF_7]$, und erst aus der konzentrierten Lösung das Kaliumnioboxyfluorid, $K_2[NbOF_5]$ ab. Diese klassische, auch heute noch ausschliesslich angewandte Methode rührt von Marignac[1]) her, der so die erste vollständige Trennung beider Elemente durchführte.

Zu der Geschichte der beiden Elemente ist zu bemerken, dass zuerst Hatchett 1801 aus einem amerikanischen Columbite eine eigentümliche Säure gewann, die sich zehn Jahr später bei einer Untersuchung Wollastons als identisch mit einer ähnlichen, aus schwedischen Mineralien von Eckeberg 1802 erhaltenen und Tantalsäure genannten Säure erwies. Durch Berzelius' Einfluss bürgerte sich der Name Tantal ein. H. Rose fand 1844 und in den folgenden Jahren bei einer näheren Untersuchung von Columbiten ein neues Element, das er Niob nannte, und von dem er als erster reine Verbindungen in Händen hatte; neben Niob glaubte er, zeitweise ein drittes Element, das Pelop, isoliert zu haben. Diese Sachlage wurde noch durch die Annahme einiger weiterer Elemente dieser Gruppe seitens anderer Forscher kompliziert, und erst durch die zitierte Arbeit Marignacs geklärt, der zeigte, dass alle Ausgangsmaterialien Niob und Tantal in wechselndem Verhältnisse enthalten, und dass die bis dahin untersuchten Präparate grösstenteils nicht einheitlich waren.

100 g Kaliumbisulfat werden in einer Platinschale bei gelinder Temperatur entwässert und bis zum ruhigen Flusse erhitzt; man lässt die Schmelze eben erstarren, streut 25 g feingepulverten Columbit auf ihre Oberfläche und erhitzt bei langsam steigender Temperatur, bis ein klarer Fluss entstanden ist. Man lässt erkalten oder schreckt durch Eintauchen der heissen Schale in kaltes Wasser ab, zerstösst die kolophoniumähnliche Masse und lässt mit Wasser über Nacht stehen. Am nächsten Tage wird die klare Lösung abgezogen, und der Rückstand mehrfach mit salzsäurehaltigem Wasser ausgekocht, schliesslich auf einem Faltenfilter gesammelt, mit salzsäurehaltigem Wasser heiss weiter ausgewaschen und im Wasserdampftrockenschranke getrocknet.

Zur völligen Reinigung werden die Oxyde noch einmal in der gleichen Weise verschmolzen, diesmal sehr sorgfältig mit salzsäure-

[1]) C. Marignac, Ann. Chim. Phys. (4) 8, 5 (1866).

haltigem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 25 g eines meist völlig eisenfreien Pulvers, das aus Tantaloxyd und Nioboxyd besteht und etwa $^1/_3$ bis $^1/_5$ seines Gewichtes Wasser enthält.

Man bestimme den Oxydgehalt des Präparates durch Verglühen von ca. 0·6 g im Platintiegel und berechne die zum folgenden nötige Menge Fluorwasserstoffsäure und Kaliumcarbonat: es sind auf 1 g wasserfreies Oxyd 2·5 g konzentrierte Flusssäure und 0·5 g Kaliumcarbonat erforderlich. Die Flusssäure muss rein und vor allem frei von Kieselfluorwasserstoffsäure[1]) sein!

Zunächst werden die Oxyde in der Fluorwasserstoffsäure gelöst, die Lösung kalt durch ein Faltenfilter, das in einem mit Paraffin überzogenen Trichter liegt, in eine zweite Platinschale filtriert und mit einer ebenfalls filtrierten Lösung der berechneten Kaliumcarbonatmenge vereint. Der dabei ausfallende Niederschlag wird durch Kochen und Zugabe von Wasser gelöst, und die Lösung bis eben zur beginnenden Krystallabscheidung eingedampft. Beim Erkalten krystallisieren feine Nädelchen von Kaliumtantalfluorid aus. Nach zwölf Stunden werden die Krystalle auf einem Faltenfilter im paraffinierten Trichter gesammelt und mit kaltem Wasser gewaschen. Das Filtrat gibt bei weiterem Einengen den — übrigens geringen — Rest Kaliumtantalfluorid.

Schliesslich krystallisieren aus der stärker eingeengten Lösung statt der Nädelchen grössere, dünne Blättchen von Kaliumnioboxyfluorid, die ebenfalls in mehreren Fraktionen gesammelt werden.

Beide Salze werden für sich aus Wasser unter Zugabe von etwas reiner Flusssäure umkrystallisiert, wobei man die Salze leicht rein erhält. Ausbeute: z. B. 1·5 g $K_2[TaF_7]$ und 30 g $K_2[NbOF_5]$; das Verhältnis beider wechselt je nach der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.

Niobreaktion: Eine kalte Lösung von Kaliumnioboxyfluorid gibt auf reichlichen Zusatz von Tanninlösung sofort einen flockigen, tieforangeroten Niederschlag, der bei starkem Ansäuern mit Salzsäure in Lösung geht.

Nr. 166. Molybdänverbindungen aus Molybdänglanz

Molybdän kommt in der Natur teils als Molybdat vor (Gelbbleierz = Bleimolybdat), teils an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, MoS_2; Molybdänglanz ist das Hauptausgangsmaterial für die Molybdängewinnung.

a. Ammoniummolybdat, $5(NH_4)_2MoO_4 \cdot 7\,MoO_3 \cdot 2\,H_2O$[2]). 50 g Molybdänglanz werden zerrieben und durch ein Stück Drahtnetz abgesiebt;

[1]) Probe mit Kaliumsalzlösung im Platintiegel.

[2]) Vgl. A. Junius, Zeitschr. f. anorg. Chemie **46**, 440 (1905).

der Rückstand wird weiter zerrieben und so fort, bis alles durchs Sieb gegangen ist. Das Pulver wird geröstet: entweder in einer kleinen Abdampfschale auf stark brennendem Fletcher- oder Teclubrenner unter häufigem Umrühren, bis unter Schwefeldioxydbildung reichlich gelbliches Molybdäntrioxyd entstanden ist. Oder in einem schwach geneigten, etwa 25 cm langen und 3 cm weiten Porzellanrohre, über das zum Zusammenhalten der Hitze ein Asbestkasten (Fig. 3, S. 2) geschoben ist. Das Rösten dauert im ersten Falle 4—6 Stunden, im zweiten Falle, da bei dieser Anordnung die Luftzirkulation besser ist, nur $^1/_2$—1 Stunde.

Das Röstgut wird mit einer etwa 2-norm. Ammoniaklösung ausgezogen, die zurückbleibenden dunkeln Massen getrocknet, nochmals geröstet, wieder mit Ammoniaklösung ausgezogen, und dies eventuell noch einmal wiederholt, bis nur etwas graue Gangart zurückbleibt.

Die ammoniakalischen Auszüge werden vereint und zur Fällung von Kupferspuren mit drei Tropfen Ammoniumsulfidlösung versetzt; nach 12 Stunden wird filtriert, das Filtrat mit einem Tropfen Brom versetzt und zur Krystallisation eingedampft, wobei man zum Schlusse einige Tropfen konzentrierter Ammoniaklösung zufügt. Durch Zusatz von etwas Alkohol wird die Krystallabscheidung begünstigt. Die Krystallfraktionen werden an der Luft getrocknet. Kleine Krystallblättchen. Ausbeute 35—40 g (ber. $47^1/_2$ g).

Eine verdünnte, mit Salzsäure angesäuerte Molybdatlösung wird auf Zusatz eines Tropfens Stannochloridlösung dunkelblau; auf weiteren Zusatz schmutzig grün. Anschlusspräparat: Molybdänblau Nr. 24.

b. Molybdänoxyde.

Molybdäntrioxyd, MoO_3 [1]). Ammoniummolybdat wird in einer Abdampfschale zuerst schwach, dann stark geglüht. Das Rohprodukt wird zerrieben und zur Oydation von etwas gebildetem niederen Oxyde in einem Stücke Verbrennungsrohr in einem langsamen Sauerstoffstrome auf dem Reihenbrenner mit Asbestdach geglüht. Man vermeide, die Temperatur bis zum Verdampfen des Trioxyds zu steigern.

Molybdändioxyd, MoO_2. Ein gewogenes, an dem einen Ende etwas verjüngtes Glasrohr von etwa 35 cm Länge wird mit 2 g Molybdäntrioxyd beschickt und mit Wasserstoff gefüllt, der mit Natronlauge, Silbernitrat, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure gewaschen ist. Man erhitzt im Wasserstoffstrome $^1/_4$ Stunde zu mässigem Glühen, so dass die Temperatur 470° sicher übersteigt[2]). Nach dem Erkalten bestimmt man die Gewichtsabnahme und setzt eventuell das Glühen fort, bis sie

[1]) W. Muthmann, Liebigs Ann. 238, 117 Anmerk. (1887).

[2]) M. Guichard, Compt. rend. 125, 26, 105 (1897).

der angewandten Menge Molybdäntrioxyd entspricht. Man erhält ein rötlichbraunes, glänzendes Pulver[1]). Stärkeres Glühen gibt Molybdänmetall.

c. Molybdänchloride.

Molybdändioxydichlorid, MoO_2Cl_2. Etwa 2 g Molybdändioxyd werden in einem etwa 50 cm langen Glasrohre in einem Strome trockenen, ganz luftfreien Chlors (also lange durchleiten!) mit einem Bunsenbrenner mit Breitbrenneraufsatz gelinde erhitzt. Es sublimiert das leicht flüchtige Molybdänsäurechlorid in weissen, schwach rotstichig gefärbten Blättchen, die sich zu einer lockeren Masse im kälteren Teile des Rohres verdichten. Nach Beendigung der Reaktion verdrängt man das Chlor durch trockenes Kohlendioxyd, zerschneidet das Rohr zwischen Rückstand und Präparate und bringt die Krystalle unter Nachstossen mit einem Glasstabe in ein Pulverglas. Das Pulverglas wird sofort mit einem Glasstopfen, der mit einer Spur Vaselin eingerieben ist, verschlossen. Molybdändioxydichlorid ist sehr hygroskopisch.

Molybdänpentachlorid[2]), $MoCl_5$. Zur Bereitung des nötigen metallischen Molybdäns glüht man im Verbrennungsofen 15 g Molybdäntrioxyd möglichst stark im Wasserstoffstrome, solange noch Wasserdämpfe entweichen. Dauer etwa 3 Stunden. Zweckmässig zerreibt man das Präparat und glüht nochmals; statt dessen kann man gepulvertes, aluminothermisch bereitetes Molybdän verwenden.

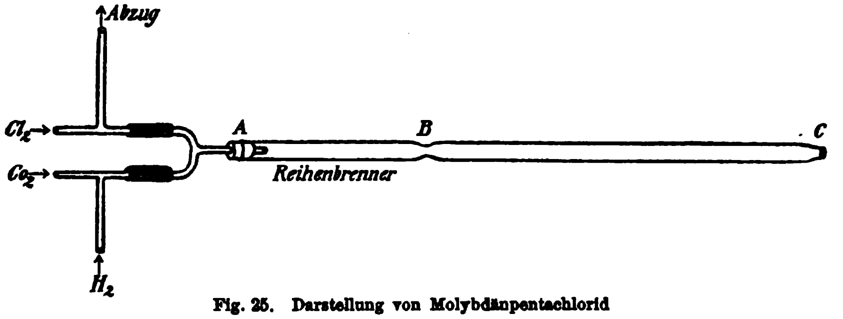


Fig. 25. Darstellung von Molybdänpentachlorid

Während dessen baut man nach beistehender Fig. 25 den zur Chlorierung dienenden Apparat unter dem Abzuge des Stinkraumes auf.

[1]) Molybdändioxyd eignet sich, da es nicht flüchtig ist, zur aluminothermischen Gewinnung von geschmolzenem Molybdän. Man bringt in einen in Sand eingebetteten Tontiegel ein Gemisch von 80 g Molybdändioxyd und 21 g Aluminiumpulver mit Entzündungsgemisch und Zündkirsche (vgl. Nr. 2) zur Reaktion. Ausbeute 70—80%. H. Biltz und R. Gärtner, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 39, 3370 (1906).

[2]) P. Liechti, B. Kempe, Liebigs Ann. 169, 345 (1873).

Das Verbrennungsrohr ist an den zwei Verjüngungen innen 1·0—1·2 cm weit, sein linker Teil ist 32 cm, sein rechter Teil 60—70 cm lang. In den linken Teil des Rohres werden 6 g Molybdän gefüllt. Dann wird der Kohlendioxyd- und Wasserstoffapparat angestellt, bis aus den Waschflaschen alle Luft verdrängt ist, der Kohlendioxydapparat durch einen Quetschhahn abgeschlossen, und das Molybdän auf dem Reihenbrenner mit Asbestdach nochmals 1—2 Stunden im Wasserstoffstrome möglichst stark geglüht. Das sich dabei kondensierende Wasser wird mit einem Brenner aus dem offenen Ende bei *C* verjagt. Man lässt im Wasserstoffstrome völlig erkalten. Unterdessen erwärmt man den Chlorentwicklungskolben und leitet das in eine Waschflasche mit Wasser und zwei Waschflaschen mit Schwefelsäure gewaschene Gas, wie die Figur andeutet, zum Abzuge, während das nach *A* führende Kautschukschlauchstück durch einen Quetschhahn verschlossen ist. Wenn die Luft völlig aus dem Chlorkolben und den Waschflaschen verdrängt ist, was bei lebhaftem Chlorstrome wenigstens eine Stunde dauert, verdrängt man den Wasserstoff im Rohre durch Kohlendioxyd und dieses dann durch das Chlor. Die Reaktion beginnt von selbst oder bei ganz schwachem Anwärmen mit dem Reihenbrenner. Ströme eines tiefmattroten Dampfes entweichen und verdichten sich hinter der Verjüngung bei *B*. Unter schwachem Erwärmen des Molybdäns mit dem Reihenbrenner und gelegentlichem Erwärmen der Verjüngung bei *B* durch Herüberfahren mit einer Bunsenflamme wird das Präparat in *BC* angesammelt, wo es sich als Regen feinster Krystallblättchen niederschlägt. Man vermeide jede stärkere Erwärmung. Nach Beendigung der Darstellung bleiben nur wenig graue Flöckchen links von *B* zurück. Während des Versuches ist an *C* ein nach oben führendes weites Stück Glasrohr mit weitem Kautschukschlauche angesetzt.

Man lässt im Kohlensäurestrome erkalten, verschliesst *C* mit einem Korke und schmilzt bei *B* mit dem Gebläse ab. Die Krystalle werden durch wiederholtes Aufklopfen gelockert und in ein 35 cm langes, mit Kohlendioxyd gefülltes Präparatenrohr von der Weite des Verbrennungsrohres, das über die Verjüngung *C* geschoben wird, geschüttet; man schmilzt das Präparatenrohr sofort an einer 20 cm vom geschlossenen Ende entfernten Verjüngung ab. Der im Rohre zurückbleibende Rest löst sich leicht in Alkohol unter starker Erwärmung zu einer smaragdgrünen Lösung, aus der Ammoniak einen graubraunen, flockigen Niederschlag fällt.

Molybdäntrichlorid, $MoCl_3$. Man verwendet den Apparat, der zur Pentachloriddarstellung dient, mit einem nach Fig. 26 gefertigten Verbrennungsrohre. Die Längen der drei Rohrabschnitte betragen 32 cm, 8 cm, 60—75 cm; der innere Durchmesser an den Verjüngungen bei

B, C, D betrage 1—1·2 cm. Wie eben beschrieben, wird aus 6 g Molybdän Pentachlorid hergestellt und zum kleinen Teile in das 8 cm lange Stück, in der Hauptmenge in das 60—75 cm lange Stück des Rohres sublimiert. Man lässt erkalten, verjagt das Chlor durch Kohlendioxyd und dieses durch Wasserstoff. Dann stellt man das Verbrennungsrohr etwas schräg, so dass D höher liegt als A, erhitzt die Stelle bei C in ziemlich kräftigem Wasserstoffstrome bis zum Verdampfen des dort befindlichen Pentachlorids und sorgt dafür, dass immer ein 5—10 cm langes Stück des Rohres CD mit roten Dämpfen erfüllt ist. Zuerst bemerkt man keine Veränderung. Nach einiger Zeit gibt sich am Ende des Ableitungsrohres Chlorwasserstoff zu erkennen, und später bleibt beim Verdampfen des immer wieder nach C zurückfliessenden Pentachlorids

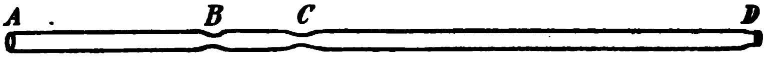


Fig. 26. Darstellung von Molybdäntrichlorid

ein kupferroter Beschlag und kupferrote, oft dunkelkupferrote Massen zurück. Allmählich schreitet man mit der Erwärmung gegen D hin vor, bis schliesslich alles Pentachlorid in Trichlorid übergegangen ist. Dauer 2—3 Stunden. Man vermeide jede Überhitzung; je niedriger die Temperatur ist, desto schöner wird das Präparat. Schliesslich wird der Wasserstoff durch Kohlendioxyd ersetzt, und der Rest Pentachlorid aus dem 8 cm langen Teile über das Trichlorid destilliert, wobei kein Pentachlorid beim Präparate zurückbleiben darf; den Überschuss lässt man aus D, nach Entfernung des zum Abzuge führenden Rohres wegdampfen. Man lässt erkalten, zerschneidet das Rohr in einige Stücke und stösst die Krystalle mit einem Glasstabe heraus. Ausbeute 4—6 g. Nicht hygroskopische, krystallinische Masse von der Farbe des roten Phosphors. Häufig federige Krystallaggregate.

Nr. 167. Wolframverbindungen aus Wolframit

Das häufigste Wolframmineral ist der Wolframit, der wesentlich ein, Manganwolframat enthaltendes Ferrowolframat ist.

a. Ammoniumwolframat, $5(NH_4)_2WO_4 \cdot 7\,WoO_3 \cdot 11\,H_2O$.

200 g feines Wolframitpulver werden in einem etwa 300 ccm fassenden Erlenmeyerkolben mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure und 10 ccm konzentrierter Salpetersäure etwa drei Stunden gelinde gekocht; die verdampfte Säure wird von Zeit zu Zeit ersetzt. Dann wird die Masse mit Wasser reichlich verdünnt, und die hauptsächlich Eisen- und Manganchlorid enthaltende Lösung von dem sich schnell absetzenden grau-

gelben Niederschlage abgegossen. Der Rückstand wird noch einmal mit der gleichen Säuremischung zwei Stunden gelinde gekocht, und Verdünnen und Abgiessen wiederholt.

Die abgegossenen Lösungen werden auf etwa 1—1½ Liter verdünnt. Falls sich nach einigen Stunden noch etwas gelbe Wolframsäure ausscheiden sollte, wird die Hauptmenge Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag abfiltriert und mit dem zuerst erhaltenen Rückstande vereinigt.

Der aus Kieselsäure, unaufgeschlossenem Wolframit und gelber Wolframsäure bestehende Rückstand wird mit salzsäurehaltigem Wasser, zuletzt mit reinem Wasser ausgewaschen und in einem Becherglase auf dem Wasserbade mit so viel etwa 2-norm. Ammoniaklösung unter Umrühren erhitzt, dass alle Wolframsäure in Lösung geht. Dann wird filtriert, und das Ungelöste — falls sich darin noch viel unaufgeschlossener Wolframit befinden sollte — nochmals in der beschriebenen Weise mit dem Säuregemische erhitzt. Schliesslich werden die vereinigten Ammoniumwolframatauszüge eingeengt, nochmals filtriert und bis zur beginnenden Krystallabscheidung eingekocht. Man setzt 10 ccm konzentrierte Ammoniaklösung hinzu und lässt erkalten. Das farblose, kleinkrystallinische Wolframat wird abgesaugt und die Mutterlauge bis auf einen ganz geringen Rest aufgearbeitet. Das Präparat wird im Wasserdampftrockenschranke getrocknet. Ausbeute etwa 90 g.

Ammoniumwolframatlösung gibt mit Stannochloridlösung einen hellgelben Niederschlag, der sich in konzentrierter Salzsäure ganz oder zum Teile löst. Beim Erwärmen fällt ein zuerst schmutzigblauer, später reindunkelblauer Niederschlag.

b. Wolframsäuren und Wolframtrioxyd.

Gelbe, zweibasische Wolframsäure, H_2WO_4. Man erhitzt 3 g Ammoniumwolframat mit einer Mischung von 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure in einer Abdampfschale während fünf Minuten zum schwachen Sieden. Man lässt erkalten, verdünnt mit Wasser, saugt ab, wäscht mit heissem Wasser nach, bis das abfliessende Wasser neutral reagiert, und trocknet im Wasserdampftrockenschranke. Beim Glühen verliert die Säure ein Molekül Wasser und geht in Wolframtrioxyd über, wie man durch Bestimmen des Gewichtsverlustes prüfe.

Weisse Wolframsäure, H_4WO_5(?). Eine eventuell unter Zusatz einiger Tropfen Ammoniaklösung bereitete Lösung von 3 g Ammoniumwolframat in 30 ccm Wasser wird bei Zimmertemperatur mit dem glei-

chen Raumteile 10%iger Salzsäure versetzt. Es fällt weisse Wolframsäure. Man lässt absitzen, filtriert und wäscht mit heissem, salzsäurehaltigem Wasser aus. Opalesziert das Filtrat in auffallendem Lichte, so enthält es kolloidale Wolframsäure, die durch gelindes Erwärmen ausgefällt werden kann. Man trocknet die Wolframsäure bei mässiger Wärme auf dem Wasserdampftrockenschranke.

Wolframtrioxyd, WO_3. Man erhält Wolframtrioxyd ausser aus den beschriebenen Säuren auch leicht aus Ammoniumwolframat direkt, wenn man das Salz im Porzellantiegel zuerst über einem Brenner, zuletzt über dem Gebläse glüht. Citronengelbes Pulver, das am Sonnenlichte einen etwas grünstichigen Farbton erhält.

c. Wolframhexachlorid, WCl_6.

Wolframmetall wird als grauschwarzes Pulver genau wie Molybdän aus dem Trioxyd durch Reduktion mit Wasserstoff bei höchster Temperatur eines Verbrennungsofens erhalten.

Wolframhexachlorid[1]) wird aus dem Metalle ebenso wie Molybdänpentachlorid erhalten. Auch hier ist es wichtig, Feuchtigkeit und Luftsauerstoff sorgfältigst auszuschliessen. Beim Überleiten von Chlor geht zunächst etwas gelbes Wolframoxychlorid über, das man leicht durch Erwärmen des Rohres mit einer Flamme verjagen kann; man lässt die Dämpfe sich erst dann verdichten, wenn sie dunkel gefärbt sind. Schwarzviolettes, sehr hygroskopisches Krystallpulver, das im zugeschmolzenen Rohre aufzubewahren ist: Licht und Luft oxydieren es zu gelbem Wolframsäurechlorid, WO_2Cl_2.

Nr. 168. Aufarbeitung von Uranpecherz und Prüfung der Bestandteile auf Radioaktivität

Becquerel[2]) entdeckte 1896, dass Uranpecherz und Uranpräparate eigenartige Strahlen aussenden, die, ähnlich wie die Röntgenstrahlen, durch ihre Einwirkung auf die photographische Platte und durch ihre Fähigkeit, die Luft für Elektrizität leitend zu machen, nachgewiesen werden können. Man nennt die Strahlen Becquerelstrahlen und die sie aussendenden Stoffe radioaktiv. Durch analytische Aufarbeitung des Uranpecherzes und Prüfung der Bestandteile auf Radioaktivität gelang es dem Ehepaare Curie[3]) festzustellen, dass sich das Vermögen, Becquerelstrahlen auszusenden, in bestimmten Einzelbestandteilen anreichert; besonders stark aktiv erweist sich das Bariumsulfat, aus dem das genannte Forscherpaar unter Verarbeitung grosser

---

[1]) H. E. Roscoe, Liebigs Ann. **162**, 351 (1872); B. Kalischer, Diss. Berlin 1902, S. 15, 16.

[2]) H. Becquerel, Compt. rend. **122**, 420, 559, 689, 762, 1086 (1896).

[3]) P. und S. Curie, Compt. rend. **127**, 1215 (1898).

Massen der bariumhaltigen Rückstände von der technischen Uranpecherzaufschliessung[1]) ein neues Element isolieren konnte, das die Eigenschaft der Radioaktivität im höchsten Masse besitzt, das Radium. Aktiv, wenn auch weniger stark, ist das im Uranpecherze enthaltene Blei und Wismut, ferner die seltenen Erden und das Uran.

Man vergleiche über diese epochemachende, Chemie und Physik gleichmässig befruchtende Entdeckung des Radiums und über Radioaktivität: Frau S. Curie, Untersuchungen über die radioaktiven Substanzen. Übersetzt und mit Literaturergänzungen versehen von W. Kaufmann, Braunschweig 1904. Eine zusammenfassende Darstellung vgl. W. Nernst, Theoret. Chemie 5. Aufl. 408, sowie 390 (1906). Die Forschung über Radioaktivität hat so intensiv eingesetzt, dass für die Original- und Referatenliteratur ein besonderes Zentralorgan gegründet wurde: Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, herausgegeben von J. Stark, Leipzig.

10—15 g Uranpecherz werden möglichst fein gepulvert und einige Stunden mit einem Gemische von 20 g konzentrierter Salpetersäure und gleichviel Wasser auf dem Wasserbade digeriert. Die Mischung wird eingedampft, und der Rückstand zweimal mit je 5 g derselben Säuremischung auf dem Wasserbade abgeraucht. Die trockene Masse wird mit Wasser ausgezogen, und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Trockenrückstand der wässerigen Lösung wird in einem Kolben mit warmem Äther mehrfach ausgezogen, bis sich nichts mehr löst; man dampft die ätherischen Auszüge von Uranylnitrat unter entsprechender Vorsicht gegen Entzündung der Ätherdämpfe ein, löst den Rückstand in Wasser, fällt die Lösung mit Ammoniak und verglüht den Niederschlag zu Uranoctoxyd, U_3O_8.

Der in Wasser unlösliche Rückstand von der Salpetersäureaufschliessung wird mit Königswasser abgeraucht, der Rückstand mit etwas konzentrierter Salzsäure befeuchtet und mit heissem Wasser ausgezogen. Mit dieser Lösung wird die wässerige Lösung des in Äther Unlöslichen vereinigt.

Diese Lösung wird nach dem Gange der qualitativen Analyse getrennt. Die Aufarbeitung des Schwefelwasserstoffniederschlags ergibt: 1. *As*, *Sb*, *Sn*; 2. *Pb*; 3. *Bi*; 4. *Cu*. Die Ammoniumsulfidfällung wird mit Salzsäure gelöst, oxydiert und mit Ammoniak gefällt (*Fe*, *Al*, seltene Erden). Man erwärmt die Fällung sofort mit starker Natriumcarbonatlösung, wobei Uranreste sich lösen, die aus dem Filtrate mit Natronlauge als Natriumpyrouranat abgeschieden werden. Das mit

[1]) Zur technischen Urangewinnung wird Uranpecherz mit Salpetersäure digeriert, die Mischung eingedampft und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt; aus der Lösung krystallisiert Uranylnitrat. Das Ungelöste wird mit viel Natriumcarbonatlösung ausgezogen, wodurch der Rest Uran als Natriumuranylcarbonat gelöst wird. Ungelöst bleiben die „Sodarückstände des Uranpecherzes“, die für die Radiumgewinnung das Ausgangsmaterial bilden.

Natriumcarbonat nicht Gelöste wird mit möglichst wenig Salzsäure aufgenommen, die Lösung mit Ammoniak fast neutralisiert und mit Oxalsäurelösung versetzt. Es fällt etwa vorhandenes Thorium als Oxalat. Das Filtrat gibt mit Ammoniak einen Ferrioxyd-Aluminiumoxydhydrat-Niederschlag. Das Filtrat der ersten Fällung mit Ammoniak kann Zink und Kobalt enthalten, die mit Ammoniumsulfid gefällt, aber nicht getrennt werden.

Das Filtrat von der Ammoniumsulfidgruppe wird mit Oxalsäure versetzt, wobei die Erdalkalimetalle fallen.

Der in Königswasser unlösliche Teil des Erzes wird im Porzellantiegel mit Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser extrahiert, bis im Filtrate kein Sulfat mehr nachweisbar ist, und die zurückbleibenden Carbonate mit Salpetersäure gelöst. Sie werden auf Blei und Erdalkalimetalle geprüft. Die vereinigten Erdalkalimetalle werden nur getrennt, wenn grössere Mengen Uranpecherz aufgearbeitet werden.

Prüfung auf Radioaktivität

a. Photographisch. Eine Schleussner- oder Agfaplatte (9 : 12) wird in der Dunkelkammer mit schwarzem Papier umwickelt, so dass über der Schichtseite eine Lage Papier liegt, und mit der Schicht nach oben in eine Plattenschachtel gelegt. Auf die Platte stellt man kleine, aus Papier gefaltete, numerierte Kästchen mit den Präparaten und ein Kästchen mit einer Probe des Uranpecherzes, protokolliert die Anordnung der Proben und verschliesst die Schachtel. Nach 24 Stunden entwickelt man die Platte in üblicher Weise.

b. Elektroskopisch. Zu einer angenäherten Aktivitätsmessung dient ein empfindliches Elektroskop mit Skala und einer Metallplatte, über der in genau fixierbarer Entfernung eine zweite, mit der Erde verbundene Metallplatte angebracht ist[1]). Man lädt das Elektroskop mit einer Zambonischen Säule und bemisst die Leitfähigkeit der zwischen den Platten befindlichen Luftschicht an der Geschwindigkeit, mit der die Blättchen des Elektroskops in die Nullage zurückgehen. Diese Geschwindigkeit wird bestimmt, indem man beobachtet, wieviel Skalenteile die Blättchen in gewisser Zeit, etwa pro Minute, zurücklegen. Zur Messung der Aktivität schichtet man auf einer Filtrierpapierunterlage die auf ein bis zwei Ziffern genau gewogene Substanzmenge auf die Platte des Elektroskops, stellt die zweite Platte ein, lädt das Elektroskop

---

[1]) Zweckmässig hierfür sind z. B. die von Spindler und Hoyer, Göttingen, hergestellten Instrumente.

und macht die Ablesungen. Der Quotient aus der Zahl der pro Zeiteinheit von dem Elektroskopblättchen zurückgelegten Skalenteile und dem Gewichte der Substanz ist die spezifische Aktivität. Man kann die beobachtete Geschwindigkeit korrigieren durch Subtraktion der Geschwindigkeit, mit der die Blättchen bei einem Blindversuche ohne Substanz zurückgehen. Wünscht man, die Messungen mit Angaben der Literatur (z. B. der zitierten Abhandlung von S. Curie) zu vergleichen, so eicht man zweckmässig das Elektroskop mit käuflichem Uranylnitrat.

Ein Teil der radioaktiven Strahlung (α-Strahlen) wird durch Papier zurückgehalten. Bedeckt man das, wie eben beschrieben, angeordnete Präparat mit Filtrierpapier und wiederholt die Messung, so ergibt sich angenähert der Wert für den Anteil der Strahlen, die das Papier passieren (β-Strahlen). Die Differenz der β-Strahlung und der Gesamtstrahlung entspricht der α-Strahlung. Radioaktive Bleipräparate zeigen hauptsächlich α-Strahlung.

Nr. 169. Uranverbindungen

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Uranverbindungen verwendet man entweder Uranylnitrat, das man aus Uranpecherz nach der folgenden Vorschrift bereitet, oder ein käufliches Präparat.

Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2$. Man erhitzt in einer Abdampfschale 50 g feingepulvertes und gesiebtes Uranpecherz mit etwa 150 ccm 30%-iger Salpetersäure und raucht die Säure fort. Der Rückstand wird mit heissem Wasser ausgezogen, und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Den jetzt bleibenden Rückstand kocht man in einem Kölbchen mehrfach mit Äther aus, verdampft die ätherischen Filtrate mit der durch die Leichtentzündlichkeit der Ätherdämpfe gegebenen Vorsicht[1]) zur Trockene und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. Ausbeute etwa 35 g.

Uranylhydroxyd, H_2UO_4.

Das Hydroxyd des sechswertigen Urans hat sowohl saueren, wie basischen Charakter. Mit Säuren gibt es die Uranylsalze, z. B. $UO_2(NO_3)_2$; mit Basen bildet es die schwerlöslichen Salze der Pyrouransäure, z. B. $K_2U_2O_7$. Deshalb kann das freie Uranylhydroxyd nicht durch Zusatz von Alkalimetallhydroxyden zur Lösung von Uranylsalzen gewonnen werden; man erhält es beim Eindampfen von Uranylnitrat mit wasserfreiem Alkohol.

Man erwärmt 20 g Uranylnitrat mit 50 g wasserfreiem Alkohol auf dem Wasserbade so, dass der Alkohol langsam abdampft, aber nicht ins Sieden kommt. Nach einiger Zeit scheidet sich gelbes Uranylhydroxyd

[1]) Vgl. S. 198, Anmerk. 1.

aus; man fügt wieder Alkohol zu und dampft weiter ein. Zum Schlusse laugt man den Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn bei gelinder Temperatur.

Alkalipyrouranate. Man versetzt Uranylnitratlösung mit Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniaklösung, bis eben alles Uran gefällt ist, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn sorgfältig mit Wasser und trocknet ihn im Wasserdampftrockenschranke. Natriumpyrouranat wird technisch dargestellt und als „Urangelb“ zur Herstellung gelbgrün fluoreszierender Gläser verwandt.

Ammoniumuranylcarbonat, $UO_2CO_3 \cdot 2(NH_4)_2CO_3$. Eine verdünnte Lösung von 20 g Uranylnitrat wird vorsichtig mit Ammoniumcarbonatlösung gefällt, ein Überschuss aber sorgfältig vermieden, da er den Niederschlag auflösen würde. Man filtriert die hellgelben Kryställchen ab, wäscht mit Wasser, Alkohol und Äther. Das Präparat verliert beim Aufbewahren an der Luft leicht Ammoniumcarbonat.

Urantrioxyd, UO_3 [1]. Man trocknet Uranylammoniumcarbonat oder Uranylhydroxyd im Trockenschranke bei 100° und erhitzt das Pulver unter Umschütteln im Probierglase auf 250—300°, am einfachsten in einem Paraffin- oder Ölbade unter dem Abzuge, bis es ziegelrot geworden ist.

Uranoctoxyd, U_3O_8. Uranoctoxyd entsteht beim Glühen von Urantrioxyd oder anderen Uranoxyden oder — am bequemsten — von Ammoniumpyrouranat im Porzellantiegel: schwarzgrünes Pulver.

Uranooxalat, $U(C_2O_4)_2$ [2].

Uranylsalze gehen durch Reduktion in Uranosalze über, die sich jedoch leicht wieder oxydieren. Verhältnismässig sehr beständig ist das schwerlösliche Uranooxalat. Als Reduktionsmittel empfiehlt sich das als 50 %ige Paste käufliche Natriumsalz der hydroschwefligen Säure (Präparat der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.).

Eine Lösung von 25 g Uranylnitrat in 100 g Wasser wird bis zur Entfärbung mit einer Lösung von 25 g des Reduktionsmittels versetzt, wobei ein zunächst brauner, dann heller werdender Niederschlag ausfällt. Man löst den Niederschlag in Salzsäure, saugt die olivgrüne Lösung durch ein Filter und fügt zum Filtrate eine warme Lösung von 15 g Oxalsäure in 120 g Wasser. Es fallen etwa 26 g graues, feinkrystallisiertes Uranooxalat aus.

Zur Reinigung kann man je 10 g Uranooxalat in einer Lösung von 6 g neutralem Ammoniumoxalat in 100 g Wasser lösen und die filtrierte

---

[1] A. Rosenheim, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 285 (1899).

[2] V. Kohlschütter, H. Rossi, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **34**, 1472 (1901).

Lösung mit Salzsäure fällen. Der Niederschlag wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und im Wasserdampftrockenschranke getrocknet. Ausbeute je 9 g.

Ammoniumsalz der Uranooxalsäure, $U(C_2O_4NH_4)_4$. 10 g Uranooxalat werden mit einer Lösung von 5 g neutralem Ammoniumoxalat in 50 ccm Wasser digeriert, die Lösung von dem Uranooxalatüberschusse abfiltriert und durch portionsweisen Zusatz von Alkohol gefällt. Man lässt die Mischung 1—2 Tage stehen und saugt die dann gröber gewordenen Kryställchen ab. Ausbeute 12 g.

Urantetrachlorid, UCl_4. Urantetrachlorid wird nach dem früher geschilderten Prinzipe (Nr. 52) in dem beim Molybdänpentachlorid (Nr. 166c) beschriebenen Apparate erhalten, wenn man völlig trockenes Chlor über ein möglichst hoch (Verbrennungsofen) erhitztes Gemisch von Uranoxyden (U_3O_8) und einem Achtel ihres Gewichts ausgeglühter Holzkohle leitet. Das im vorderen Teile des Rohres kondensierte Urantetrachlorid wird von beigemengtem Pentachlorid durch Erhitzen im Kohlendioxydstrome auf etwa 150° befreit. Man erhält eine sehr hygroskopische, schwarzgrüne Krystallmasse; Urantetrachlorid löst sich unter starker Wärmeentwicklung in Wasser zu einer grünen Lösung (vgl. Uranooxalat).

Nr. 170. Thoriumverbindungen aus Monazit

Thorium ist zuerst in einigen seltenen skandinavischen Mineralien (Thorit, Orangit) aufgefunden worden (Berzelius). Als Thoriumoxyd in der Neuzeit für die Herstellung der Auerschen Glühstrümpfe technische Bedeutung erlangte, suchte man nach einem reichlicher vorkommenden Ausgangsmateriale und fand ein solches im Monazit[1]), einem Phosphate der seltenen Erden (50—60%, davon etwa die Hälfte Ceroxyd) und des Thoriums (4—7% Thoriumoxyd). Monazit kommt vielfach, aber jeweils nur in geringer Menge in den Urgesteinen, stellenweise aber angereichert an sekundärer Lagerstätte vor.

100 g sehr feingepulverter Monazitsand (z. B. aus der Fabrik von Dr. G. P. Drossbach & Co., Freiberg i. S.) werden langsam in 150 g konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, die in einer Abdampfschale auf einem Baboschen Siedetrichter auf 200° erhitzt ist. Man erhält die Masse ½ Stunde weiter bei dieser Temperatur, lässt sie dann völlig erkalten und trägt sie langsam in 300 ccm Wasser ein, wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf. Man filtriert den Rückstand ab, trocknet ihn, schliesst ihn nochmals mit 50—75 g Schwefelsäure auf und trägt die Masse diesmal in 150 ccm Wasser ein.

[1]) Interessant ist der wohl beispiellose Preissturz der Thoriumpräparate seit der Verarbeitung von Monazit. 1894 kostete 1 kg Thoriumnitrat etwa 2000 Mark, 1900 nur 28 Mark. (Preis von Kaliumjodid etwa 38 Mark.)

Abscheidung des Thoriums. Man vereinigt die Lösungen, ohne sie unnötig zu verdünnen, versetzt sie mit einer Lösung von 50 g Oxalsäure in 500 ccm Wasser, bis auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht, saugt ab und wäscht den Niederschlag zuerst mit schwach oxalsäure- und schwefelsäurehaltigem Wasser, zuletzt mit etwas reinem Wasser aus. Ausbeute etwa 75 g.

Das Filtrat wird annähernd mit Natriumcarbonat neutralisiert und nochmals mit Oxalsäure gefällt. Dieser zweite Niederschlag beträgt etwa $^1/_8$ bis $^1/_4$ des ersten, ist nicht ganz frei von Phosphaten und wird zweckmässig gelegentlich bei einer späteren Darstellung des Präparates dem Ausgangsmineral beigegeben.

Die Oxalate werden feucht mit einer Lösung von 230 g trockenem Natriumcarbonat in 1 Liter Wasser gekocht, wobei Thorium als Natriumthoriumcarbonat sich löst, die seltenen Erden aber als Carbonate ungelöst zurückbleiben. Man saugt die noch warme Mischung sogleich ab und säuert das Filtrat mit Salzsäure an: es fallen 3—4 g Thoriumoxalat aus.

Um den Rest Thorium aus dem Carbonatniederschlage zu gewinnen, löst man diesen in der gerade nötigen Menge Salpetersäure, dampft die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockene, löst den Rückstand in heissem Wasser und fällt aus der siedenden Lösung das Thorium durch etwas Natriumthiosulfatlösung als Oxydhydrat[1]).

Aus dem Filtrate vom Thorium werden die seltenen Erden mit Natriumcarbonat gefällt, abgesaugt, gewaschen und im Wasserdampftrockenschranke getrocknet. Über ihre Verarbeitung vgl. Nr. 171.

Reinigung des Thoriums. Man löst die Thoriumfällungen in wenig Salzsäure, wenn nötig, unter Zusatz von etwas Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockene, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtriert nötigenfalls und fällt bei 60° mit Natriumthiosulfatlösung. Man filtriert, wäscht den Niederschlag, da er sich leicht kolloidal löst, mit Ammoniumnitratlösung aus und verglüht ihn zu Thoriumdioxyd.

---

[1]) Die Salze des stets vierwertigen Thoriums sind leichter hydrolytisch spaltbar, als die der dreiwertigen seltenen Erden. Hierdurch erklärt sich die Fällbarkeit des Thoriums als Oxydhydrat und die Möglichkeit der Trennung. Vgl. das Prinzip der analytisch verwendeten Natriumacetatmethode.

Nach einer anderen Methode (G. Wyrouboff und H. Verneuil, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 19, 219 (1898); M. Koss, Diss. Berlin 1904, 15 und 30 Anmerk.) kann man die neutrale Nitratlösung mit einem Überschusse von 10%iger Wasserstoffsuperoxydlösung auf 60—70° erwärmen, wobei Thorium und etwas Cer sich als gut filtrierbarer, flockiger Niederschlag abscheiden.

Thoriumsulfathydrate[1]). Thoriumoxyd wird in einem Porzellantiegel mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht, das entstandene Sulfat mit einigen Tropfen Schwefelsäure befeuchtet und nochmals abgeraucht, bis alle Schwefelsäure entfernt ist; doch darf dabei die Masse nicht ins Glühen kommen. Das fein gepulverte, von sauerem Salze freie Sulfat wird langsam unter starkem Umrühren in die fünffache Gewichtsmenge Eiswasser eingetragen. Bleibt auch nach einiger Zeit ein beträchtlicher Rückstand ungelöst, so wird er nochmals mit Schwefelsäure abgeraucht und in Eiswasser eingetragen.

Aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erwärmen auf 30—35° Thoriumsulfatoctohydrat, $Th(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, ab, dem ein wenig Enneahydrat, $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$, beigemengt ist. Durch Eindunsten bei der gleichen Temperatur wird die Abscheidung vollständig. Die Krystalle werden abgesaugt, mit wenig Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet.

Atomgewichtsbestimmung des Thoriums. Um das Prinzip der Atomgewichtsbestimmung nach der „Sulfatmethode"[2]) kennen zu lernen, entwässert man etwa 2 g krystallisiertes Thoriumsulfathydrat bei 400°, etwa dadurch, dass man es in einem gewogenen Platintiegel, der auf einem Platindrahtdreiecke in einem zweiten, grösseren Tiegel steht, erhitzt. Man erhitzt den inneren Tiegel in dieser Weise zum konstanten Gewichte und erfährt dadurch das Gewicht des wasserfreien Thoriumsulfats (a). Dann wird der Tiegel andauernd vor dem Gebläse bis zur Konstanz geglüht. Das Gewicht des entstandenen Thoriumoxyds sei b. Das Atomgewicht des Thoriums x berechnet sich dann, wenn das des Sauerstoffes gleich 16·00, das des Schwefels gleich 32·06 gesetzt wird, nach der Proportion: $\frac{x + 2 \cdot 32{\cdot}06 + 8 \cdot 16{\cdot}00}{x + 2 \cdot 16{\cdot}00} = \frac{a}{b}$, die nach x aufzulösen ist.

Nr. 171. Trennung der seltenen Erden

Die seltenen Erden bilden eine Gruppe von unter sich ausserordentlich nahe verwandten Sesquioxyden, deren Trennung und Charakterisierung lange Zeit grosse Schwierigkeiten bot. Die Eigenschaften der Verbindungen dieser Elemente ändern sich von einem zur andern in keiner Beziehung sprungweise so, dass durch sie eine vollständige Trennung in einer einzigen Operation möglich wäre, sondern stufen sich ganz allmählich in bestimmter Richtung ab, weswegen man im allgemeinen nur durch eine häufige systematische Wiederholung desselben Trennungsverfahrens

[1]) L. F. Nilson, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 15, 2519 (1882). R. J. Meyer u. A. Gumperz, ibid. 38, 820 (1905).

[2]) L. F. Nilson, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 15, 2527 (1882). G. Krüss, L. F. Nilson, ibid. 20, 1665 (1887). R. J. Meyer und A. Gumperz, ibid. 38, 820 (1905).

zum Ziele kommt. Immerhin kann man unter Berücksichtigung solcher Abstufungen der Eigenschaften zu einer auch durch ihr natürliches Vorkommen nahegelegten Einteilung der seltenen Erden kommen.

Man unterscheidet danach die Cererden und die Yttererden. Die Yttererde wurde Ende des 18. Jahrhunderts von Gadolin in einem nach ihm benannten Mineral aus einer Feldspatgrube bei Ytterby in Schweden aufgefunden; die Cererde zu Anfang des verflossenen Jahrhunderts von Berzelius und Hisinger in einem schon vorher von Scheele vergeblich untersuchten, später Cerit genannten Minerale. An die Auffindung des Cers schloss sich in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts die Entdeckung des Lanthans und Didyms durch Berzelius' Schüler und Freund Mosander. Mit dem Yttrium sind, wie derselbe Forscher fand, Terbium und Erbium vergesellschaftet. Die Trennung der Erden erfolgte nach zwei, in ausgebildeterer Gestalt auch heute noch massgebenden Methoden, deren einer die verschieden grosse Basizität der Erden, die in der verschieden starken hydrolytischen und thermischen Spaltbarkeit ihrer Salze zum Ausdrucke kommt, deren zweiter die verschieden starke Löslichkeit der Doppelsalze zugrunde liegt. Die Cererden sind schwächer basisch und bilden schwerer lösliche Kaliumdoppelsulfate, als die Yttererden. Das Cer selbst nimmt fernerhin noch insofern eine Sonderstellung ein, als es das einzige Glied der Gruppe ist, von dem sich zwei Reihen von Salzen ableiten: die Cerosalze mit dreiwertigem Cer und die Cerisalze mit vierwertigem Cer.

Zur qualitativen Charakterisierung der Erden dient in erster Linie ihre Farbe. Lanthan- und Cerosalze sind farblos; Cerisalze gelbrot; Erbiumsalze rosa; Didymsalze violett. In der Geschichte der seltenen Erden bedeutete es daher den Beginn einer neuen Epoche, als durch den Spektralapparat und die Spektralanalyse (1861) die Farbe der Salzlösungen im Absorptionsspektrum und die der glühenden Dämpfe im Emissionsspektrum exakt zu messen möglich wurde. In diese Epoche fällt die Entdeckung des Periodensystems (1869) der Elemente, an dessen Hand für das vorliegende Gebiet Mendelejeff zuerst die Dreiwertigkeit der Metalle der seltenen Erden erkannte und die später durch Nilson gemachte Entdeckung des Scandiums prognostizierte. Die weitere Forschung und Untersuchung neuer Mineralien brachte seit dieser Zeit noch zahlreiche neue Elemente dieser Gruppe. Neben dem Didym fand Lecoq de Boisbaudran das Samarium. Die Gruppe der Yttererden, über die seit Mosander vornehmlich Bahr und Bunsen gearbeitet hatten, wurde durch Marignac um das Ytterbium bereichert, durch Cleve um das Holmium und Thulium. Ebenfalls Marignac entdeckte das Gadolinium, das mit dem Terbium und Europium eine Stellung zwischen den Cer- und Yttererden einnimmt. Die Didymerde schliesslich spaltete Auer von Welsbach 1885 in die grüne Praseodymerde und die violette Neodymerde.

Die jüngste Epoche datiert seit der technischen Verwendung des Thoriums und Cers in der Gasglühlichtindustrie durch Auer von Welsbach (Nr. 170).

Eine Übersicht über die Elemente der seltenen Erden und ihre Atomgewichte gibt die folgende Tabelle:

Cererden		Terbinerden		Yttererden	
Lanthan, *La*	138·9	Europium, *Eu*	152·0	Scandium, *Sc*	44·1
Cerium, *Ce*	140·25	Gadolinium, *Gd*	156·0	Yttrium, *Y*	89·0
Praseodym, *Pr*	140·5	Terbium, *Tb*	159·2	Erbium, *Er*	166·0
Neodym, *Nd*	143·6			Ytterbium, *Yb*	173·0
Samarium, *Sm*	150·3				

Näheres über die Chemie der seltenen Erden vergleiche in den Artikeln von R. J. Meyer in R. Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie III, 1 (1906); eine knappe, aber ausgezeichnete Übersicht über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von den seltenen Erden von dem gleichen Autor findet sich in der Naturwissenschaftl. Rundschau 21, Nr. 40—42 (1906).

Als Ausgangsmaterial verwendet man das bei der Thoriumgewinnung aus Monazit reichlich abfallende Gemisch der Carbonate der seltenen Erden (Nr. 170), oder man bezieht dasselbe Gemisch als „Ceriumcarbonat roh" aus der Fabrik von Dr. G. P. Drossbach & Co., Freiberg i. Sa., oder die Oxalate als „Cerium oxalicum oxydulatum purum" von E. Merck, Darmstadt. Diese Gemische enthalten, auf trockenes Präparat berechnet, etwa 40—50 % Cersalz[1]), 15—20 % Lanthansalz, 25—30 % Didymsalz und 5—8 % Yttererden.

Das Cer wird nach einer Vorschrift von Witt und Theel[2]) aus der siedenden Lösung der Nitrate durch Ammoniumpersulfat gefällt; dabei bildet sich zunächst Cerisulfat, $Ce(SO_4)_2$, das teilweise unter Abscheidung unlöslichen, basischen Salzes zerfällt. Durch Neutralisieren der bei der Hydrolyse frei werdenden Säure wird ein Fortschreiten der Hydrolyse ermöglicht; doch muss die Reaktion der Masse stets sauer bleiben, weil sonst die anderen seltenen Erden mit ausfallen würden. Das Cer fällt nach dieser Methode vollständig, aber mit etwas Lanthan und Didym verunreinigt.

Aus dem Filtrate werden Lanthan und Didym als Kaliumdoppelsulfate gefällt; das nicht Ausgefällte besteht aus Yttererden, die mit Ammoniumoxalat als Oxalate abgeschieden werden.

Die ausgefällte Cererde einerseits, Lanthan und Didym andererseits werden jede für sich gereinigt, bzw. getrennt.

100 g Rohmaterial werden in 200 g konzentrierter Salpetersäure auf dem Wasserbade gelöst, was bei Verwendung von Carbonat leicht, bei Verwendung des Merckschen Oxalats langsam und erst nach Zusatz von rauchender Salpetersäure gelingt. Die Lösung wird auf dem Wasserbade zur Sirupsdicke eingedampft, der Rückstand in 1½ Liter Wasser gelöst, und die Lösung nach Zusatz von 35 g Ammoniumpersulfat in einer grossen Abdampfschale auf dem Fletcherbrenner zum Sieden erhitzt. Man durchrührt die Flüssigkeit dauernd und stark mit einem mechanisch angetriebenen Rührer und pulvert zum Neutralisieren der freiwerdenden Säure in die siedende Masse in kleinen Anteilen Magnesiumcarbonat so, dass Lackmuspapier stets gerötet, Kongopapier aber schliesslich nicht mehr gebläut wird. Solange Kongopapier noch gebläut wird, fährt man mit dem Magnesiumcarbonatzusatze fort, aber, namentlich gegen Ende, nur in sehr kleinen Anteilen. Die Umsetzung ist beendet, wenn auch nach fünfminutenlangem Sieden Kongopapier nicht mehr gebläut,

---

[1]) Eine empfehlenswerte, sehr bequeme Methode, Cer titrimetrisch zu bestimmen, ist angegeben von R. J. Meyer, A. Schweitzer, Zeitschr. f. anorg. Chemie 54, 104 (1907).

[2]) O. N. Witt, W. Theel, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 33, 1315 (1900).

Lackmuspapier aber immer noch gerötet wird. Man verbraucht dabei etwa 40 g Magnesiumcarbonat. Man lässt den mattgelben Niederschlag sich absetzen, saugt ihn noch warm ab und wäscht ihn mit heissem Wasser aus.

Man prüft das Filtrat auf Cer[1]), indem man zwei Kubikzentimeter davon nach Zugabe von Ammoniumchlorid mit Ammoniak fällt, den Niederschlag abfiltriert, auswäscht und vom Filter mit 5—10 ccm starker, warmer Kaliumcarbonatlösung löst. Die filtrierte Lösung versetzt man mit Wasserstoffsuperoxyd und etwas Ammoniak und erwärmt. Es fällt ein schleimiger Niederschlag, der, wenn Cer zugegen ist, ebenso wie die darüberstehende Lösung, orangegelb gefärbt ist; fehlt Cer, so ist er weiss oder schwach rosa. Die Probe ist weniger empfindlich, wenn die Lösung direkt mit Wasserstoffsuperoxyd und Natriumcarbonat erwärmt wird. Wenn nach dieser Probe das Filtrat noch Cer enthalten sollte, so fügt man noch etwas Ammoniumpersulfat hinzu und fällt in der beschriebenen Weise den Rest Cer mit Magnesiumcarbonat.

Das cerfreie Filtrat wird in der Abdampfschale wieder zum Kochen gebracht und unter Umrühren mit dem Rührwerke in kleinen Anteilen mit fein gepulvertem Kaliumsulfat (im ganzen ca. 35 g) versetzt, bis eine abfiltrierte Probe spektroskopisch die Didymlinien kaum mehr erkennen lässt. Man verwendet ein kleines Taschenspektroskop, füllt die zu prüfende Lösung in ein Probierglas von 2—3 cm Durchmesser oder besser in eine planparallele Cuvette von dieser Breite und schaltet sie zwischen den Spektroskopspalt und einen Auerbrenner. Am deutlichsten erkennbar sind die Absorptionsstreifen rechts und links von der Natriumlinie. Ist fast alles Didym ausgefällt, so saugt man den Niederschlag von Lanthan- und Didymkaliumsulfat, $M_2(SO_4)_3 \cdot 3\,K_2SO_4$, ab und wäscht ihn mit verdünnter Kaliumsulfatlösung.

Das Filtrat wird mit Ammoniumoxalat völlig gefällt, der Niederschlag nach einigen Stunden abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen; er enthält den Rest der seltenen Erden des Monazits, hauptsächlich die Yttererden, und wird nicht weiter getrennt.

a. Cerverbindungen

Verarbeitung des Cerniederschlages.

Ceriammoniumnitrat, $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Cer lässt sich leicht über das in Salpetersäure schwer lösliche Ceriammoniumnitrat reinigen[2]).

[1]) Vgl. R. J. Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chemie 41, 110 (1904). Man prüft nach dieser Vorschrift auch von Zeit zu Zeit eine herauspipettierte Probe der Masse während der Cerfällung mit $MgCO_3$.

[2]) Auer von Welsbach, Monatshefte für Chemie 5, 508 (1884). P. Schottländer, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 25, 378 (1892).

Der getrocknete Cerniederschlag wird angenähert gewogen und in einer Schale eine halbe Stunde mit seinem halben Gewichte an Natriumhydroxyd in zehnprozentiger Lösung gekocht. Man dekantiert nach dem Absetzen die Lösung möglichst ab, kocht den Rückstand nochmals mit etwas Natronlauge, dekantiert wieder und wäscht durch Dekantieren mit kochendem Wasser aus, wobei die Waschwässer durch ein Filter abgegossen werden. Schliesslich sammelt man den gesamten Niederschlag auf dem Filter, wäscht ihn weiter aus, bis das Waschwasser sulfatfrei ist, und trocknet ihn im Wasserdampftrockenschranke.

Je 10 Gewichtsteile des so erhaltenen Cerioxydhydrats löst man in 26·5 Gewichtsteilen konzentrierter Salpetersäure (D. = 1·4), saugt die Lösung durch einen Goochtiegel mit Asbestpolster und fügt zum Filtrate eine heisse Lösung von 3·9 Teilen Ammoniumnitrat in 11·5 Teilen Wasser. Man verdampft die Mischung auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation, saugt die wie Kaliumpyrochromat gefärbten Krystalle des Doppelnitrats nach zwölf Stunden über einer Glaskugel ab und wäscht mit etwas Salpetersäure nach. Die eingeengte Mutterlauge liefert weitere Krystallfraktionen, die man getrennt sammelt. Aus der letzten Mutterlauge fällt man nach dem Verdünnen mit Wasser mit Oxalsäure den Rest Cer und die Verunreinigungen.

Von jeder Krystallfraktion verglüht man auf einem Porzellantiegeldeckel eine kleine Probe vor dem Gebläse. Der Rückstand von Cerioxyd ist schwach hellgelb gefärbt, wenn das Cerpräparat rein ist; er ist rötlich oder dunkel, etwa schokoladebraun gefärbt, wenn er didymhaltig ist. Die hiernach als unrein erkannten Krystallfraktionen werden nochmals aus Salpetersäure krystallisiert, indem man auf 10 Teile des Doppelnitrats 16—17 Teile 40prozentiger Salpetersäure (3 Teile Salpetersäure [D. = 1·4] und 2 Teile Wasser) verwendet.

Wesentlich für das Gelingen der Ceriammoniumnitratdarstellung ist, dass man einer Reduktion des vierwertigen Cers vorbeugt. Man koche daher die Salpetersäure, die zum Krystallisieren als Lösungsmittel verwandt wird, vorher in einem Kolben kurze Zeit zur Entfernung von niederen Stickoxyden.

Cersulfide.

Cersulfide können durch Glühen von Cerosulfat im Schwefelwasserstoffstrome erhalten werden[1]). Bleibt die Temperatur dabei unter etwa 600°, so entsteht unter Schwefelanlagerung schwarzbraunes Cerdisulfid, CeS_2; bei kräftiger Rotglut entsteht Cerosulfid, Ce_2S_3, von dunkelzinnoberroter Farbe[2]).

[1]) Die Methode der Sulfidbereitung aus Sulfat und Schwefelwasserstoff stammt von W. Muthmann, L. Stützel, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 32, 3413 (1899).

[2]) Eigene Beobachtungen.

Man versetzt eine kochende Lösung von 20 g Ceriammoniumsulfat in Wasser mit Wasserstoffsuperoxyd, bis sie entfärbt ist, und dampft sie unter Zugabe von 7 g Schwefelsäure zur Trockene. Den Rückstand bringt man in ein kurzes Verbrennungsrohr und erhitzt ihn in einem Strome mit Calciumchlorid getrockneten Schwefelwasserstoffs auf dem Reihenbrenner zuerst auf dunkele, dann auf kräftige Rotglut, wobei man das Rohr zuweilen um seine Längsachse dreht. Die Umsetzung ist beendet, wenn das Präparat dunkelbraun bis rötlichbraun geworden ist.

Hat sich Cerosulfid gebildet, so ist das Produkt ohne Rückstand in Salzsäure löslich; ist es mit Cerisulfid vermengt, scheidet sich dabei der überschüssige Schwefel ab. Man prüfe diese Lösung mit Bariumchlorid darauf, ob das Sulfat vollständig umgesetzt ist.

Cerochlorid, $CeCl_3$.

Aus dem Cersulfid erhält man leicht wasserfreies Cerochlorid, wenn man es im Chlorwasserstoffstrome glüht[1]).

Man stellt in der beschriebenen Weise Cerosulfid her, lässt das Rohr etwas abkühlen, leitet einen scharf getrockneten Chlorwasserstoffstrom hindurch und erhitzt wieder auf dunkele Rotglut. Die Umsetzung ist beendet, wenn das Präparat rein weiss geworden ist.

Wasserfreies Cerochlorid ist eine krystallinische, sehr hygroskopische Masse.

Wasserfreies Cerisulfat, $Ce(SO_4)_2$[2]). Cerioxyd, das durch starkes Glühen von Ceriammoniumnitrat gewonnen ist, wird gepulvert und mit einem starken Überschusse konzentrierter Schwefelsäure aufgekocht, wobei das Oxyd, ohne sich zu lösen, in tiefgelbes, krystallinisches Sulfat übergeht. Man giesst die überschüssige Säure ab, wäscht den Rückstand durch Dekantieren mit wasserfreier Essigsäure, saugt ihn auf gehärtetem Filtrierpapier ab und trocknet ihn im Vakuumexsiccator über Kalk. Cerisulfat löst sich — zuerst sehr langsam, schneller bei gelindem Erwärmen — reichlich, aber nicht vollständig im Wasser; beim Aufkochen der verdünnten Lösung fällt basisches Salz aus (vgl. die beschriebene Trennung des Cers von den übrigen Seltenerdmetallen).

b. Lanthanverbindungen

Lanthancarbonat aus dem Lanthandidymniederschlage. Der Niederschlag der Kaliumdoppelsulfate wird in einer Porzellanschale mit Griff mit dem fünffachen Gewichte konzentrierter Salpetersäure

---

1) W. Muthmann, L. Stützel, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 32, 3413 (1899).

2) R. J. Meyer, A. Aufrecht, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 37, 140 (1904).

aufgekocht, und die ganze Masse in das fünfzehnfache Gewicht siedenden Wassers gegossen[1]); die klare, durch Neodym violett gefärbte Lösung wird mit Ammoniumoxalat — etwa 0·7 bis 0·8 g auf 1 g Doppelsulfat — gefällt, mit Ammoniak neutralisiert und der Niederschlag nach einiger Zeit abgesaugt. Man wäscht ihn, trocknet ihn und verglüht ihn im Porzellan- oder Tontiegel auf einem Fletcherbrenner, wobei man den Tiegel zum Zusammenhalten der Hitze mit einem Stücke Eisenrohr umgibt. Die braunen Oxyde löst man auf dem Wasserbade in möglichst wenig konzentrierter Salpetersäure, dampft die Lösung auf Sirupsdicke ein und löst die Nitrate in 1 Liter Wasser.

Zur Trennung[2]) von Didym und Lanthan siebt man durch ein Stück Drahtnetz in die in einer Schale auf dem Fletcherbrenner siedende, mit einem mechanisch angetriebenen Rührer kräftig durchmischte Lösung sehr langsam Magnesiumoxyd. Dabei fällt Didym und wenig Lanthan aus, während die Hauptmenge Lanthan didymfrei in Lösung bleibt. Man verfolgt die Trennung mit dem Spektroskope und beendet die Zugabe von Magnesiumoxyd erst, wenn eine filtrierte Probe in 3 cm dicker Schicht keine Spur von Didymlinien zeigt.

Dann saugt man ab (Verarbeitung des Niederschlags vgl. c), wäscht aus und fällt das Lanthan aus dem Filtrate nach Zusatz von 10 g Ammoniumchlorid mit Ammoniumcarbonatlösung. Man löst den Niederschlag zur völligen Entfernung von Magnesium in Salzsäure und fällt nochmals mit Ammoniumcarbonat.

Lanthansulfat, $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$. Ein Lanthansulfatenneahydrat erhält man leicht durch Behandeln des durch Verglühen aus Carbonat gewonnenen Lanthanoxyds mit konzentrierter Schwefelsäure, Lösen des wasserfreien Sulfats in Eiswasser und Anwärmen der Lösung in der beim Thoriumsulfat (Nr. 170) geschilderten Weise.

Man bestimme das Atomgewicht des Lanthans nach der „Sulfatmethode“.

Lanthanacetat, $La(CH_3CO_2)_3 \cdot 3H_2O$. Man verglüht 5 g Lanthancarbonat im Platintiegel zu Lanthanoxyd, pulvert es und übergiesst es in einem Kölbchen mit dem dreifachen Gewichte wasserfreier Essigsäure; von selbst oder beim Anwärmen tritt unter starker Erwärmung lebhafte Umsetzung ein. Die dickbreiige Masse wird in möglichst wenig Wasser gelöst, wobei nur ein ganz geringer Rückstand bleibt, und das Filtrat bis zur beginnenden Krystallisation stark eingedampft. Die Krystalle

[1]) R. J. Meyer, E. Marckwald, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 33, 3010 (1900).
[2]) W. Muthmann, H. Rölig, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 31, 1721 (1898).

werden abgesaugt, mit halbverdünntem Alkohol, zuletzt mit Alkohol gewaschen und auf dem Trockenschranke getrocknet.

Anschlusspräparat: Lanthanblau Nr. 23.

Lanthansulfid und wasserfreies Lanthanchlorid können nach dem bei den Cerverbindungen beschriebenen Verfahren gewonnen werden.

c. Didymverbindungen

Der Didymniederschlag wird in möglichst wenig warmer Salpetersäure gelöst und die Lösung in der bei der Lanthan-Didymtrennung beschriebenen Weise nochmals mit Magnesiumoxyd gefällt, bis die Didymlinien eben noch schwach sichtbar sind. Der Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniumcarbonat gefällt; um die letzten Magnesiumreste zu entfernen, wiederhole man Auflösung und Fällung. Das erhaltene Präparat besteht hauptsächlich aus Neodymcarbonat und ist deshalb rosa gefärbt. Eine Abtrennung von Praseodym ist im kleinen Massstabe nicht ausführbar.

Krystallalkoholhaltiges Didymchlorid, $[Di(C_2H_5OH)_3]Cl_3$[1]. Man verglüht 5 g Didymcarbonat im Platintiegel, löst das gepulverte Didymoxyd in der nötigen Menge wasserfreien, mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Alkohols (ca. 50 ccm), saugt die gelbe, dünnsirupöse Lösung durch einen Goochtiegel mit Asbestpolster und sättigt das Filtrat mit Chlorwasserstoff; aus der Lösung scheiden sich in einigen Stunden hellrote, grosse Krystalle ab, die man über einer Glaskugel absaugt und mit wenig Alkohol wäscht. Ausbeute 6—7 g.

Didymsulfid und wasserfreies Didymchlorid werden wie die entsprechenden Cerpräparate dargestellt.

---

[1]) R. J. Meyer, M. Koss, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. 35, 2623 (1902).

Register

Y.

Z.

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

VERLAG VON **WILHELM ENGELMANN** IN LEIPZIG

BIOGRAPHIEN HERVORRAGENDER CHEMIKER

BRIEFWECHSEL ZWISCHEN
J. BERZELIUS UND F. WÖHLER

IM AUFTRAGE DER KÖNIGL. GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN ZU GÖTTINGEN MIT EINEM KOMMENTAR VON **J. VON BRAUN,** HERAUSGEGEBEN VON

O. WALLACH

ZWEI STARKE BÄNDE.
BERZELIUS' U
Gr. 8. Geheftet M. 40.—; in

JACOBUS HENRI

V

DR. ERNS

Mit einem Porträt von J. H. van 't Hoff
Gr. 8.

WILHELM

V

P. W

MIT ZWEI HELIOGRAVÜREN
Gr. 8.

ERINNE

A

JOHANNES WISLICENUS

AUS DEN JAHREN 1876—1881

VON

DR. WILHELM SONNE

PROFESSOR, PRIVATDOZENT AN DER GROSSHERZOGLICHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU DARMSTADT

MIT EINEM VORWORTE

VON

DR. MAX CONRAD

PROFESSOR AN DER KÖNIGLICHEN FORSTLICHEN HOCHSCHULE IN ASCHAFFENBURG

MIT EINEM LICHTBILDE VON J. WISLICENUS

Gr. 8. M. 1.20.